

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

НИИ Физической и органической химии

**В. И. МИНКИН,
Г. А. ДУШЕНКО,
И. Е. МИХАЙЛОВ**

ФЛУКТУИРУЮЩИЕ ЦИКЛОПОЛИЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

*Учебное пособие
для магистрантов химического факультета*

Ростов-на-Дону
Издательство Южного федерального университета
2009

УДК 547
ББК 24.23
М 62

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Южного федерального университета*

Рецензент:

доктор химических наук *Дубоносов А. Д.*

*Учебное пособие подготовлено и издано в рамках национального проекта «Образование»
по «Программе развития федерального государственного
образовательного учреждения
высшего профессионального образования
«Южный федеральный университет» на 2007–2010 гг.»*

Минкин В. И., Душенко Г. А., Михайлов И. Е.

М 62 Флуктуирующие циклополиеновые соединения и их практическое использование: учебное пособие для магистрантов химического факультета / Г. А. Душенко, И. Е. Михайлов, В. И. Минкин. – Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2009. – 144 с.

ISBN 978-5-9275-0615-6

В учебном пособии обобщены и систематизированы данные о круговых перегруппировках, связанных с быстрыми смещениями элемент-центрированных мигрантов главных групп 13–17 по периферии 3–9-членных циклополиенов. В зависимости от размера кольца, природы мигранта, заместителей в кольце и среды константы скорости круговых перегруппировок охватывают широкий диапазон частот: от 10^6 до 10^{-8} с⁻¹ при комнатной температуре. Особое внимание уделено экспериментальному и теоретическому анализу различных механизмов ([1, j]-, [2, 3]- и [3, 3]-сигматропные сдвиги, гаптотропные перегруппировки, ионизация-рекомбинация), обуславливающих эти перегруппировки и корреляции предпочтительных механизмов со структурными характеристиками перегруппировывающихся соединений. Намечены пути практического использования данного класса соединений.

Пособие рассчитано на магистрантов химического факультета, интересующихся областями таутомерии, стереодинамики и теоретического моделирования механизмов химических реакций. Оно будет полезно аспирантам, студентам старших курсов, изучающим молекулярную динамику и знакомящимся с главными проблемами физической и органической химии.

ISBN 978-5-9275-0615-6

**УДК 547
ББК 24.23**

© Минкин В. И., 2009
© Душенко Г. А., 2009
© Михайлов И. Е., 2009
© Южный федеральный университет, 2009
© Оформление. Макет. Издательство
Южного федерального университета, 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	6
<i>Литература</i>	13
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i>	14
II. Структурные типы монозамещенных циклополиенов	15
<i>Литература</i>	19
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i>	19
III. Механизмы круговых перегруппировок	20
1. Механизм ионизации-рекомбинации	21
2. 1,2-Сдвиги мигрирующих групп	22
3. 1,3-Сдвиги	25
4. 1,4-Сдвиги и 1,5-сдвиги	26
5. (η^2 - η^3)-Сдвиги	26
6. σ , π -Перегруппировки	28
7. π , π -Перегруппировки	29
8. [3,3]-Сигматропные сдвиги	30
<i>Литература</i>	31
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i>	34
IV. Круговые перегруппировки производных циклопропена	36
1. Перегруппировки по механизму ионизации-рекомбинации	37
2. Перегруппировки по механизму [3,3]-сигматропного сдвига	38
3. Перегруппировки по механизму [1,3]-сигматропного сдвига	43
4. Перегруппировки ацилциклопропенов, катализируемые протонированием	47
<i>Литература</i>	51
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i>	51
V. Круговые перегруппировки в четырехчленном кольце	53
<i>Литература</i>	59

VI. Круговые перегруппировки мигрантов главных групп	
в кольце циклопентадиена	60
1. Мигранты главной группы 13	61
2. Мигранты главной группы 14	63
<i>Литература</i>	69
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i>	70
3. Мигранты главной группы 15	71
3.1. Азот-центрированные мигранты	71
3.1.1. Механизм ионизации-рекомбинации	71
3.1.2. 1,2-Сдвиги	73
3.1.3. [3,3]-Сигматропные сдвиги	74
3.2. Фосфор-центрированные мигранты	77
3.3. Мышьяк- и сурьма-центрированные мигранты	78
<i>Литература</i>	80
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i>	81
4. Мигранты главной группы 16	83
4.1. Кислород-центрированные мигранты	83
4.2. Сера-центрированные мигранты	87
4.2.1. 1,2-Сдвиги	87
4.2.2. [3,3]-Сигматропные сдвиги	90
4.3. Селен- и теллур-центрированные мигранты	92
<i>Литература</i>	96
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i>	97
5. Мигранты главной группы 17	98
<i>Литература</i>	100
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i>	100
VII. Круговые перегруппировки в шестичленном кольце	101
1. Перегруппировки посредством 1,2-сдвигов	102
2. (η^2 - η^3)-перегруппировки	104
<i>Литература</i>	105
VIII. Круговые перегруппировки в семичленном кольце	107
1. Перегруппировки по механизму ионизации-рекомбинации	108

2. Гомолитический путь реакции	112
3. Перегруппировки посредством 1,2- (2,3-) сдвигов	113
4. Перегруппировки посредством 1,3-сдвигов	117
5. Перегруппировки посредством 1,4- ([1,5]-сигматропных) сдвигов	117
6. Перегруппировки посредством [3,3]-сигматропных сдвигов	118
<i>Литература</i>	119
<i>Вопросы для самостоятельной работы</i>	120
 IX. Круговые миграции в многочленных кольцах	122
<i>Литература</i>	125
 X. Флуктуирующие соединения как эффективные переносчики групп и предшественники структурно жестких хиральных лигандов	126
<i>Литература</i>	134
<i>Вопросы самостоятельной работы</i>	135
 XI. Заключение	137

I. ВВЕДЕНИЕ

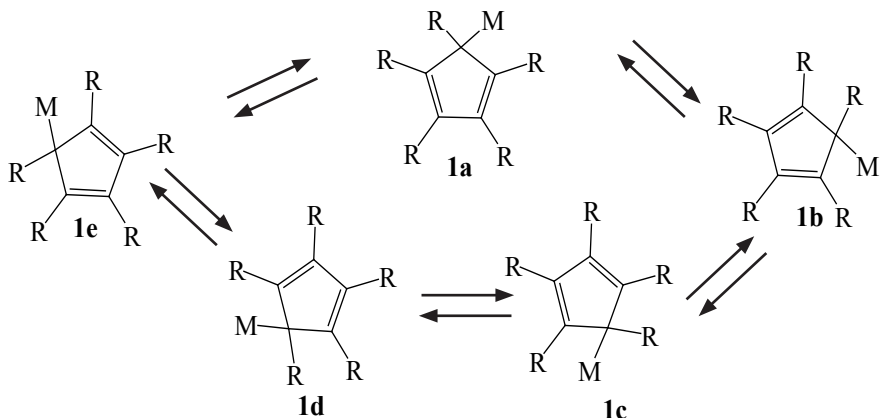
Современные представления о строении молекул ассоциированы с представлением о неразрывности пространства и времени. Полное описание молекулярной структуры не ограничено ее образом в трехмерном пространстве и должно быть дополнено четвертым измерением, характеризующим внутреннюю динамику молекулы, т. е. распределением времен существования данной молекулы в ее различных конформационных, топомерных или изомерных состояниях. Наиболее информативным представлением этой динамики является набор данных об энергетических барьерах различных внутримолекулярных процессов. Затрудненные вращения относительно простых связей и вызываемые ими конформационные переходы, требующие преодоления определенных энергетических барьеров, были первыми динамическими процессами, стимул к активному исследованию которых дан развитием ИК- и радиоспектроскопии [1, 2]. Внутренние вращения не затрагивают последовательность связей в молекуле, они связаны с относительно малыми величинами энергетических барьеров, и их понимание не требует выхода за рамки обычных моделей молекулярной структуры, в том числе механических. Коренные изменения в представлениях о степени жесткости каркаса молекулярной структуры внесли появившиеся в 50-х гг. прошлого столетия первые сообщения о флуктуирующем поведении металлоорганических и органических молекул, обусловленном быстрыми и обратимыми вырожденными внутримолекулярными перегруппировками, связанными с разрывом и образованием ковалентных связей (некоторые из которых происходят с частотами 10^6 – 10^9 с⁻¹ при комнатной температуре, см. общие обзоры 3–7). Решающий прорыв был достигнут вследствие прогресса в развитии методов динамической спектроскопии ЯМР [3, 8–10], раскрывшей многообразный мир флуктуирующих молекулярных структур и механизмов, управляющих основными внутримолекулярными процессами. Оказалось, что стереохимическая нежесткость скорее, чем жесткость, является наиболее общей характеристикой молекулярной структуры. Основная роль спектроскопии ЯМР как главного метода исследования структурной нежесткости была подчеркнута тем, что само определе-

ние структурной, или стереохимической нежесткости непосредственно увязано с характеристической шкалой времени ЯМР. К структурно нежестким предложено [11] относить такие молекулы, обратимые перегруппировки которых требуют преодоления энергетических барьеров, не превышающих величин, определяемых при помощи стандартных методик метода динамической спектроскопии ЯМР:

$$\Delta G_{25}^{\ddagger} \leq 25 \text{ ккал/моль} \quad (1 \text{ ккал} = 4.184 \text{ кДж}). \quad (1)$$

Первое наблюдение структурной нежесткости элементоорганических соединений было сделано Дж. Уилкинсоном и Т. Пайпером [12, 13] сообщившими о чрезвычайно быстрой миграции групп $M = \text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2$ и $\text{Hg}(\eta^1\text{-Cp})$ (Cp = цикlopентадиенил) по периметру кольца в π -циклопентадиенилжелезодикарбонил- σ -циклопентадиене и дициклопентадиенилртути соответственно (сх. 1). При помощи техники того времени авторы не могли детектировать саму перегруппировку, но они наблюдали единственный усредненный сигнал от протонов $\eta^1\text{-Cp}$ кольца и правильно объяснили этот факт быстрыми в шкале времени ЯМР смещениями металл-центрированных групп по периметру пятичленного кольца.

Схема 1

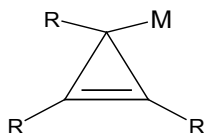


Только спустя десять лет это предположение получило строгое подтверждение [14] на основе полного анализа формы линии температурно-зависимого спектра ^1H ЯМР соединения **1** ($\text{M} = \text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2$). История открытия подробно изложена [15]. К настоящему времени быстрые круговые миграции по периметру циклопентадиенового кольца обнаружены для множества металл-центрированных групп М, образуемых переходными и непереходными металлами [4, 15–17]. Термин «circumambulatory rearrangements» (circumambulate – обходить по кругу) стал использоваться [18] как самое общее обозначение для перегруппировок, «в которых атом или группа атомов мигрирует вдоль периферии кольца таким образом, что в результате ряда таких реакций атом или группа атомов могут стать связанными с любым атомом углерода кольца». Кроме того, существуют такие определения и термины, как «mergo-go-round» (карусельные), «walk» (прогулочные), «ring-whizzing» (свистящие), «ring runners» (бегущие по кольцу) перегруппировки и др. [4, 15, 18].

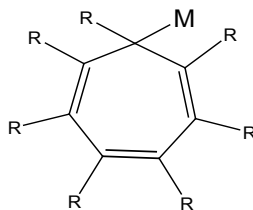
Флуктуирующее поведение σ -связанных (η^1) производных переходных металлов циклопентадиенов **1** хорошо коррелирует с полярностью связей C_{Cp} -Металл, легкостью их ионизации и способностью ионов переходного металла к образованию многоцентровых связей. Было показано, что быстрые круговые перегруппировки характерны также для производных циклопентадиена, содержащих в кольце ковалентно связанные группы, образованные элементами групп 13–15 Периодической системы (существуют подробные ранние обзоры [17–20]. В течение прошлого десятилетия исследования, выполненные нашими группами в Ростове-на-Дону и Берлине, а также в Новосибирске, расширили набор флуктуирующих η^1 -циклопентадиенов – производных элементов главных групп, распространив его на соединения с мигрантами, образованными элементами групп 16, 17 Периодической системы.

Круговые перегруппировки производных циклопентадиена представляют одну из наиболее изученных областей динамической стереохимии структурно нежестких соединений. В то же время аналогичные перегруппировки производных предыдущего и последующего членов семейства сопряженных карбоциклических структур (соответственно циклопропена **2** и циклогептатриена **3**), изучены сравнительно слабо. За последние несколько лет работы нашей группы добавили новые данные относительно флуктуирующего поведе-

ния циклопропеновых и циклогептатриеновых производных элементов главных групп 15 и 16.

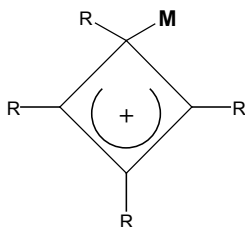


2

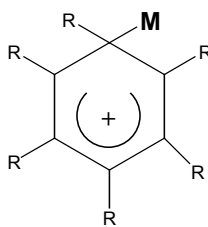


3

Круговые перегруппировки характерны также для четночленных циклических карбокатионных систем типа **4**, **5**.



4



5

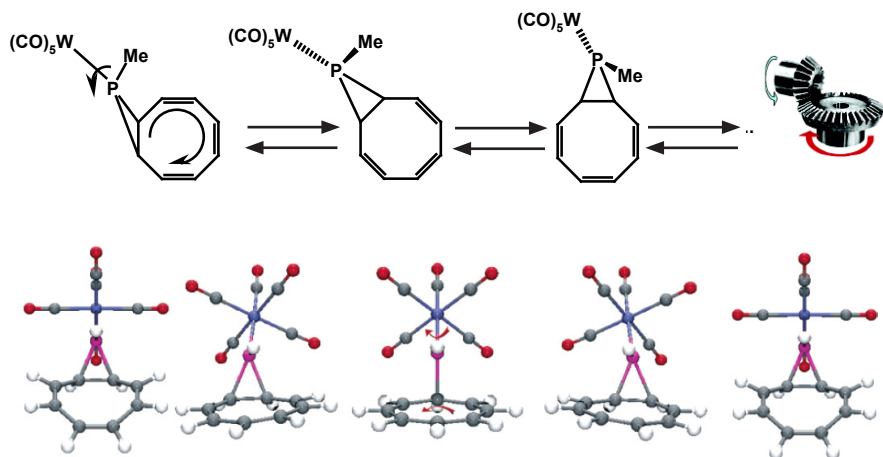
В настоящем учебном пособии особое внимание будет уделено рассмотрению механизмов круговых перегруппировок, установлению строения и оценке относительных энергий переходных состояний и интермедиатов на различных путях реакций. Подчеркнута важная роль теоретического моделирования для идентификации основного пути реакции, поскольку не всегда с помощью метода динамического ЯМР возможно определить тонкие механизмы процессов структурной нежесткости молекулы. Во-первых, ограничения носят рамки временной шкалы метода динамического ЯМР, с помощью которого фиксируются динамические процессы, энергетические барьеры которых лежат в пределах 8–25 ккал/моль. Во-вторых, наличие в молекулах смешанных процессов стереохимической и структурной нежесткости с близкими активационными параметрами не позволяет различить их этим методом. Наконец, только квантово-химические расчеты выявляют структуру переходного

го состояния процесса перегруппировки, дающую возможность понять, как влияют на его механизм и активационные параметры природа центрального атома мигранта, размер карбоциклической системы, характер замещения в мигранте и карбоцикле, стерические эффекты заместителей, растворитель.

Соединения, которые проявляют высокую миграционную способность групп М к смещениям в сопряженных кольцах, могут служить удобными реагентами – переносчиками групп в межмолекулярных реакциях с субстратами, обнаруживающими более высокое сродство к мигранту, чем материнская молекула. Потенциал соединений типа **1–5** в качестве эффективных мягких реагентов – переносчиков групп проиллюстрирован примерами, рассмотренными в разд. X. Невырожденные перегруппировки производных циклопентадиена **1** позволяют расширить набор функционализированных циклопентадиенильных лигандов, комплексы металлов которых могут служить катализаторами различных стереоспецифических реакций (см. разд. X).

Поскольку как скоростью термически контролируемого процесса миграций, так и характером его протекания можно достаточно эффективно управлять посредством подбора соответствующего мигранта или циклополиеновой системы, в которой осуществляются быстрые круговые перемещения органических или металлоорганических групп по периметру карбоцикла, то такие флуктуирующие циклополиены в настоящее время рассматриваются как перспективные кандидаты на прототипы молекулярных моторов, работа которых может регулироваться температурой окружающей среды, природой центрального атома мигранта, характером заместителей в нем и в карбоцикле, а также размером цикла системы [21]. Впервые это было показано на примере гетеро-биметаллического комплекса строения $\mu\text{-}\eta^3\text{-}\eta^5\text{-Cr(CO)}_2\text{Mo(C}_7\text{H}_7\text{)Fe(CO)}_3$, в котором с помощью анализа температурно-зависимых спектров ЯМР ^1H было обнаружено синхронное внутримолекулярное движение обоих металлов. Такая простейшая система может играть роль узла в более сложных молекулярных машинах, выполняющего функцию «мотора» (за счет перемещения σ -связанного заместителя по кольцу) с «зубчатой передачей», позволяющей подвести молекулярное движение к рабочему органу через π -координированный мигрант. Интересны в этом

отношении и круговые перемещения η^2 -связанных мигрантов по кольцу циклополиена [22]. В этом случае два ковалентно связанных цикла перемещаются относительно друг друга в результате последовательных $[1,j]$ -сигматропных сдвигов. Во время каждого шага движения фосфорного остатка происходит вращение аксиальных групп CO на 90° . Таким образом, молекулярное движение подводится к рабочему органу через р-координированный мигрант. Процесс 1 соответствует синхронному движению двух зубчатых шестеренок и может быть использован для передачи и регулирования движения в молекулярных устройствах.



Процесс 1

Хотя молекулярные «шестеренки» в настоящее время достаточно хорошо представлены в литературе, однако такие узлы с ковалентно связанными частями являются чрезвычайно редкими и в основном ограничиваются флуктуирующими циклополиеновыми соединениями.

Область пособия ограничена термическими перегруппировками производных элементов главных групп 13–17 соединений типа **1–5** и некоторых высших циклополиенов. Данные по перегруппировкам производных переходных металлов рассматриваются только для целей сравнения. К детально изученной ранее области круговых перегруппировок

элементов главных групп 13 и 14 (B, Si, Ge, Sn) и фосфора в последние годы было добавлено сравнительно мало новой информации. Превосходные всесторонние обзоры этой области [17–19] охватывают литературу до 1985 г. При обсуждении этих перегруппировок мы главным образом будем ссылаться на соответствующие обзоры, сосредоточив внимание на перегруппировках азот-, кислород-, халькоген- и галоген-центрированных групп, миграции которых по периметру сопряженных циклополиеновых колец были обнаружены и изучены в основном в течение последних 10–15 лет. Для производных циклопентадиена, которые представляют наиболее изученную группу флуктуирующих циклополиеновых систем, табл. 1 иллюстрирует область (выделена серым цветом) мигрирующих групп (согласно положению их центрального атома в Периодической системе), которая не была исследована до середины 80-х гг. прошлого века, когда мы начали наши работы, и которая в настоящее время пополнена данными о новых флуктуирующих системах.

Таблица 1

Элемент-центрированные мигранты главных групп 15–17 (выделены серым цветом), перегруппировки которых не были изучены до 1985 г.

B	C	N	O	F
Al	Si	P	S	Cl
Ga	Ge	As	Se	Br
In	Sn	Sb	Te	I

Организация пособия следующая. Так как склонность молекулы перестраивать свою структуру зависит, вообще, от наличия на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) нескольких сопоставимых по энергии стационарных точек, относящихся к двум или более изомерным формам, связанным траекториями, содержащими достаточно низко лежащие седловые точки переходных состояний, то мы начнем с рассмотрения структурных типов изомеров сопряженных циклополиенов. Склонность этих структур к ионизации или (η^1 - η^n) превращениям определяет тип пути реакции круговой перегруппировки. Иные возможные маршруты для круговых перегруппировок соединений **1–5** в зависимости от размера кольца, природы мигранта М и замещения в кольце рассматриваются в разд. III. В следующих

разделах экспериментальные и теоретические результаты, полученные к настоящему времени по данным перегруппировкам, представлены, начиная с наименьшей карбоциклической системы производных циклопропена 1.

Литература

1. *Внутреннее вращение молекул.* (Под ред. В. Д. Орвилл-Томаса). Мир, Москва, 1974 [*Internal Rotation in Molecules.* (Ed. W. J. Orville-Thomas). Wiley, New York, 1974].
2. D. G. Lister, J. M. Macdonald, N. L. Owen. *Internal rotation and inversion.* Acad. Press, London, 1978.
3. F. A. Cotton. *Acc. Chem. Res.*, **1**, 257 (1968).
4. F. A. Cotton. In: *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (Eds. L. M. Jackman, F. A. Cotton). Acad. Press, New York, 1975. P. 377.
5. V. I. Minkin, L. P. Olekhnovich, Yu. A. Zhdanov. *Molecular Design of Tautomeric Compounds.* D. Reidel, Dordrecht–Boston, 1988.
6. G. Binsch, H. Kessler. *Angew. Chem.*, **19**, 415 (1980).
7. J. Sandström. *Dynamic NMR Spectroscopy.* Acad. Press, London, 1982.
8. J. I. Kaplan, G. I. Fraenkel. *NMR of Chemically Exchanged Systems.* Acad. Press, New York, 1980.
9. M. Oki. *Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry.* VCH, Weinheim, 1985.
10. C. L. Perrin, T. J. Dwyer. *Chem. Rev.*, **90**, 935 (1990).
11. R. H. Holm. In: *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.* (Eds. L. M. Jackman, F. A. Cotton). Acad. Press, New York, 1975. P. 317.
12. G. Wilkinson, T. S. Piper. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 32 (1956).
13. T. S. Piper, G. Wilkinson. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 104 (1956).
14. M. J. Bennett, F. A. Cotton, A. Davison, J. P. Faller, S. J. Lippard, S. M. Morehouse. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4371 (1966).
15. F. A. Cotton. *J. Organomet. Chem.*, **100**, 29 (1975).
16. B. E. Mann. In: *Comprehensive Organometallic Chemistry.* (Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. V. Abel). Pergamon Press, New York, 1982. Vol. 3. Ch. 20. P. 89.
17. R. F. Childs. *Tetrahedron*, **38**, 567 (1982).
18. C. W. Spangler. *Chem. Rev.*, **76**, 187 (1976).
19. P. Jutzi. *Chem. Rev.*, **86**, 983 (1986).
20. N. M. Sergeev. In: *Progress in NMR Spectroscopy.* (Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe). Acad. Press, New York, 1973. Part 2. P. 71.
21. I. D. Gridnev, M. K. C. del Rosario, *Organometallics*, **24**, 4519 (2005).

22. R. E. Bulo, F. Allaart, A. W. Ehlers, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12169 (2006).

Вопросы для самостоятельной работы

1. Какое строение имеют циклополиеновые соединения? Напишите структурные формулы циклопропена, цикlopentадиена, циклогептатриена и циклооктатетраена. Какие существуют способы получения простейших представителей циклополиеновых соединений? Назовите химические и физические свойства простейших циклополиенов.

2. Охарактеризуйте производные циклополиенов: трифенилциклопропен, инден, пентаметилциклопентадиен, пентахлор(бром)циклопентадиен, гептафенилциклогептатриен. Опишите строение производных циклополиенов, их химические свойства и область практического использования.

3. Какое строение имеют ароматические ионы циклополиенов (катионы циклопропенилия и тропилия, цикlopentадиенид-анион)? Сформулируйте правило Хюккеля.

4. Какие способы получения ароматических циклополиеновых ионов существуют и какими химическими свойствами они обладают?

5. В качестве каких лигандных систем используются циклополиеновые соединения в металлоорганической и координационной химии? Приведите примеры металлоорганических и координационных соединений с цикlopentадиеновыми и циклогептатриеновыми лигандами.

6. Приведите примеры структурно нежестких циклополиеновых соединений. Чем обусловлено их флуктуирующее поведение? Кто первым наблюдал флуктуирующее поведение металлоорганических цикlopentадиеновых соединений? Какова роль Ф. А. Коттона в открытии и в изучении металлотропных перегруппировок, протекающих в металлоорганических цикlopentадиеновых соединениях?

7. Какие существуют примеры флуктуирующих циклополиеновых соединений с 3- и 7-членным карбоциклом?

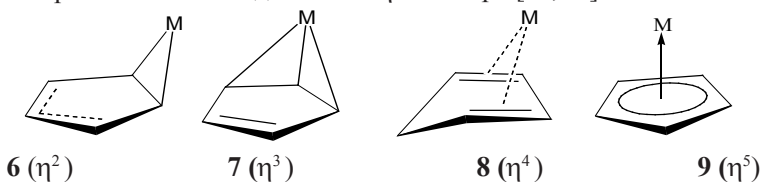
8. Что представляют собой молекулярные моторы на основе структурно нежестких циклополиенов и как они работают?

II. СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПОЛИЕНОВ

Природа двух главных факторов, которые определяют взаимную ориентацию фрагментов в системах циклополиенил-М **1–5** и тип образуемой структуры, связана электростатическими и ковалентными взаимодействиями между этими фрагментами. Циклопентадиенильные производные щелочных и щелочноземельных металлов – ионные соединения с ароматическими циклополиенидными анионами. В твердом состоянии эти соли обычно образуют полимерные структуры. С другой стороны, ионизация связи циклополиенил-М в производных циклопропена **2** и циклогептатриена **3**, ионы которых стабильны в катионной форме ввиду требований ароматичности, имеет место лишь в тех случаях, когда группа М обладает высоким сродством к электрону.

Для комплексов переходных металлов с циклополиенильными лигандами наиболее общим является многоцентровый тип связывания, приводящий к структурам сэндвичевого (металлоценового) типа. Хотя элементы главных групп Периодической системы могут использовать в связывании с циклополиеновым фрагментом только свои *s*- и *p*-орбитали, их соединения типа **1–3** также проявляют значительное структурное разнообразие. Доминирующим типом взаимодействия циклополиенил-М является обычный ковалентный *2c-2e* тип связывания. Однако в последнее время стал известен и широкий ряд стабильных π -комплексов циклопентадиенильных лигандов с группами М, образуемыми элементами главных групп [23–27].

Роль ковалентного связывания была проанализирована Р. Хоффманом и др. [28]. для случая производных циклопентадиена в терминах проекций связанного с пятичленным кольцом центра М на плоскость кольца. С учетом изоlobalной аналогии [29] этот подход позволяет распространить анализ на все соединения Cp-M , где М – переходный металл или элемент главной группы [26]. Положение проекционной точки рассматривается как структурный параметр, позволяющий относить структуру к одному из η^n -структурных типов (где показатель степени η соответствует числу p_π -центров лиганда, которые образуют многоцентровую связь с заместителем). σ -Связанные (η^1) соединения **1** (так же как **2–5**) соответствуют обычно самому стабильному структурному типу циклополиенильных производных элементов главных групп, а (η^2 - η^n) структуры (для производных циклопентадиена максимальное $n = 5$) **6–9** представляют возможные изомерные формы. Предложены различные простые модели электронного счета, позволяющие предсказывать наиболее энергетически выгодный тип η^n -изомера [30, 31].



Для некоторых циклополиенильных производных элементов главных групп, особенно для производных циклопентадиена, разница в энергии между различными η^n -изомерными структурами чрезвычайно мала. Примером служит трис-(1,2,3,4-тетраметилциклопентадиенил) алюминий [32]. В твердом состоянии все три тетраметилциклопентадиенильных лиганда этого соединения η^1 -координированы, но в растворе ^1H и ^{13}C спектры ЯМР полностью усреднены, что отражает быстрый обмен алюминиевого центра между всеми положениями лигандов даже при таких низких температурах как, -110°C . Расчеты *ab initio* (RHF/3-21G*), выполненные для модельных циклопентадиенилалюминиевых соединений, свидетельствуют о весьма пологой поверхности потенциальной энергии в области изомеров с различным типом η -связывания (η^1 , η^2 , η^3 и η^5). Так, разность энергий для η^2 - и η^5 -структур находится в пределах 1–2 ккал/моль.

Литература

23. P. Jutzi. *Adv. Organometal. Chem.*, **26**, 217 (1986).
24. M. L. Hays, T. P. Hanusa. *Adv. Organometal Chem.*, **40**, 117, (1996).
25. M. A. Beswick, J. S. Palmer, D. S. Wright. *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 225 (1998).
26. P. Jutzi, N. Burford. *Chem. Rev.*, **99**, 969 (1999).
27. P. Jutzi, G. Reumann. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2237 (2001).
28. N. T. Anh, M. Elia, R. Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 110 (1978).
29. R. Hoffmann. *Angew. Chem.*, **94**, 725 (1982).
30. В. И. Минкин, Р. М. Миняев, Р. Хоффманн. *Успехи химии*, **71**, 989 (2002).
31. V. I. Minkin, R. M. Minyaev, Yu. A. Zhdanov. *Nonclassical Structures of Organic Compounds (in Engl.)*. Mir, Moscow. 1987.
32. J. D. Fisher, P. H. Budzelaar, P. J. Shapiro, R. J. Staples, G. P. A. Yap, A. L. Rheinholt. *Organometallics*, **16**, 871 (1997).

Вопросы для самостоятельной работы

1. Какие факторы определяют взаимную ориентацию мигранта и карбоциклической системы в структурно нежестких циклополиенах?
2. Приведите примеры структурных типов флуктуирующих циклополиенов.
3. Какие типы ионного связывания существуют в циклополиенах?
4. Почему циклопентадиеновые соединения с ионным типом связывания образуют структуры, содержащие циклопентадиенид-анион, а ионные циклопропеновые и циклопентадиеновые соединения – соответственно катионы циклопропенилия и тропилия?
5. Какие требования предъявляются к заместителям в карбоцикле полиена и к мигрирующей группе для реализации ионной структуры? Приведите примеры устойчивых ионных структур циклополиенов.
6. Приведите примеры флуктуирующих металлоорганических η^1 -циклопентадиеновых соединений переходных и непереходных металлов и структурно нежестких η^1 -циклопентадиеновых соединений 13–16 главных групп.
7. В чем заключается суть анализа Р. Хоффманном роли ковалентного связывания для производных циклопентадиена в терминах проекций связанного с пятичленным циклом мигрирующего центра на плоскость карбоцикла?

III. МЕХАНИЗМЫ КРУГОВЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК

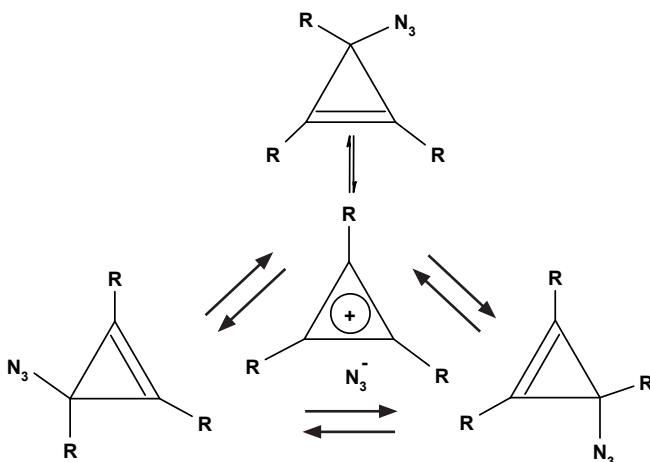
Структурная вариабельность циклополиенильных производных соединений элементов главных групп является предпосылкой их флуктуирующего поведения. Последнее регулируется различными механизмами перегруппировок, выбор между которыми для каждого определенного соединения зависит от относительной стабильности структур интермедиата, или переходного состояния, реализующих различные типы η -связывания, а также от легкости ионизации связи циклополиенил-М. Мы будем классифицировать возможные маршруты реакций круговых перегруппировок согласно типам η -связывания для энергетически предпочтительных структур переходных состояний, включая η^1 - η^2 , $(\eta^1$ - η^3 ,... $\eta^n)$ и η^2 - η^3 , ... $(\eta^2$... $\eta^n)$ виды перегруппировок, где n обозначает координационное число центрального атома в переходном состоянии. Кроме гаптотропных перегруппировок (термин, используемый для обобщения всех типов $[i, j]$ -сигматропных перегруппировок и перегруппировок, включающих многоцентровые π -комплексы типа 7–9 [19]) внутримолекулярные смещения мигранта по циклополиенильному кольцу могут происходить в результате последовательных процессов разрыва и рекомбинации связей циклополиенил-М внутри тесной ионной пары, которая образуется при ионизации этой связи. В этом разделе мы ограничимся кратким обсуждением и немногими иллюстративными примерами каждого специфического механизма, ответственного за круговые перегрупп-

пировки производных элементов главных групп в сопряженных циклополиеновых системах.

1. Механизм ионизации-рекомбинации

Этот механизм является наиболее общим для производных циклопропена **2** и циклогептатриена **3**, ионизация которых облегчена формированием устойчивых ароматических катионов. Р. Бреслоу и др. [33] были первыми, кто предложил этот механизм для объяснения быстрой рэндомизации положения хлора в 3-хлорциклопропене **2** ($M = Cl$, $R = H$). В последующих исследованиях миграций азидогруппы ($M = N_3$) в 1,2,3-триметил- [34] и 1,2,3-три-трет-бутилциклопропенах [35] было найдено, что скорость перегруппировок не зависит от концентрации раствора, но существенно зависит от полярности растворителя. Так, для **2** ($M = N_3$, $R = t-Bu$) энергетический барьер перегруппировки в неполярном тетрагидрометане составил 16.5 ккал/моль, тогда как в полярном дейтерометаноле величина барьера оказалась на 4.5 ккал/моль ниже [35]. Полученные данные свидетельствуют в пользу ионного механизма в тесной ионной паре, который можно представить как неупорядоченную рэндомную круговую перегруппировку в соединениях **2** (сх. 2).

Схема 2



Зависимость спектров ^1H ЯМР тропилазида **3** ($\text{M} = \text{N}_3$) от температуры и растворителя также была объяснена как следствие механизма, включающего промежуточное образование ионной пары: ион тропилия – азид-ион [36]. Рэндомизация положения изотиоцианатогруппы в циклогептатриеновом кольце наблюдалась также в растворе соединения **3** ($\text{M} = \text{NCS}$) в CD_3CN [37].

В отличие от циклопропенильных и циклогептатриенильных ионов, ароматический цикlopentadiенильный ион несет отрицательный заряд. Поэтому электронные требования ионизационного механизма смещений мигрантов M по пятичленному цикlopentadiенильному кольцу отличаются от характерных для трех- и семичленных циклополиенов **2** и **3**. Ионизации связи Sr-M содействуют заместители, способствующие делокализации отрицательного заряда в кольце и группы M , формирующие стабильные катионы M^+ . Такое сочетание реализуется в случае 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенов – первых производных цикlopentadiена, для которых механизм ионизации-рекомбинации наблюдался впервые [38, 39] (см. разд. VI.3.1.1).

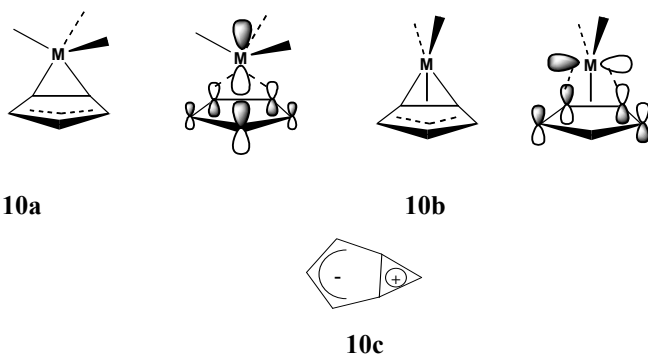
2. 1,2-Сдвиги мигрирующих групп

Миграции заместителя M к соседнему положению в циклополиеновом кольце – самый общий путь круговых перегруппировок соединений **1–5**, которые сводятся к серии последовательных 1,2-сдвигов (где n – размер цикла). В терминах сигматропных перегруппировок 1,2-сдвиги классифицируются как $[1,j]$ -сигматропные сдвиги, где $j = n$.

До недавнего времени не были известны примеры 1,2-сдвигов для сигматропных перегруппировок циклопропенильных соединений **2**. Доказательства этого механизма были представлены при изучении перегруппировок S -замещенных 1,2,3-трифенилциклопропенов [40] (см. разд. IV.3). Напротив, для производных цикlopentadiена **1** механизм 1,2-сдвига (или $[1,5]$ -сигматропного сдвига) – наиболее распространенный и хорошо документированный механизм круговых перегруппировок. Первое сообщение об 1,2-сдвиге водорода в цикlopentadiеновом кольце было сделано в 1963 г. [41], а два года спустя Г. П. Фриц и Г. Г. Крайтер [42] сообщили о быстрой миграции Si -, Ge -, Sn -центрированных групп. Значительный вклад в изучение $[1,5]$ -сигматропных перегруппировок цикlopentadiенилсиланов, -германов и -станнанов был сделан Ю. А. Устынюком и его соотрудни-

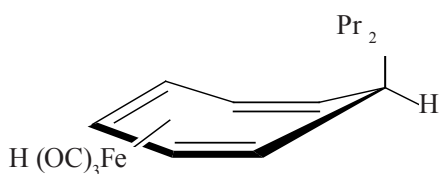
ками, [43, 44] которые показали, что, наряду со смещениями Si-центрированных групп вокруг пятичленного кольца, параллельно происходит конкурирующая миграция атома водорода, без учета которой невозможна точная оценка кинетики перегруппировок. Эти работы стимулировали переход к изучению циклопентадиенов, замещенных во всех кольцевых положениях метильной, фенильной или метоксикарбонильной группами, миграционная способность которых ниже, чем у водорода.

В соответствии с правилами Вудворда-Хоффманна, [1,5]-сигматропные перегруппировки в циклопентадиенилсиланах, -германах и -станнанах происходят с сохранением стереохимической конфигурации центрального атома мигрирующей группы [45], что должно соответствовать энергетической предпочтительности структуры переходного состояния типа **10a** по сравнению с **10b**, связанной с инверсией стереохимической конфигурации центрального атома мигранта. Такое предсказание согласуется с результатами полуэмпирических расчетов для перегруппировки циклопентадиенилсилана [46]. Структуры переходного состояния для 1,2-сдвигов в циклопентадиенах соответствуют бицикло[3.3.0]гексатриену **10c**, который является низшим гомологом азулена. Распределение электронной плотности в **10c** дает ключ к объяснению влияния природы мигрирующих групп и заместителей в кольце на кинетику перегруппировок [47].

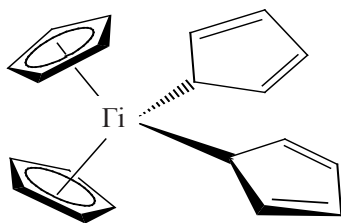


Механизм 1,2-сдвига является основным и для перегруппировок мигрантов, образованных элементами главных групп 13 (B, Al) и 15 (P, As, Sb) (разд. VI.1, VI.3.2 и VI.3.3).

Достаточно подробная информация имеется о термических перегруппировках различных производных циклогептатриена, вызванных 1,2-сдвигами водорода, соответствующими механизму [1,7]-сигматропного сдвига [17]. Когда кольцевые позиции замещаются объемными группами, разрешенные по симметрии супраповерхностные [1,5]-сдвиги водорода становятся энергетически более благоприятным путем реакции (см. раздел III.4). Однако фотохимическая перегруппировка монозамещенных циклогептатриенов, связанная с миграциями по кольцу атома водорода, происходит по механизму [1,7]-сигматропного сдвига, как было показано теоретическими и экспериментальными исследованиями [48]. Этот тип механизма был доказан и для случаев быстрой миграции групп $\text{Re}(\text{CO})_5$ и $\text{RuCp}(\text{CO})_2$ [49] в кольце циклогептатриена. Недавно с использованием двумерной (2D) ^1H и ^{13}C EXSY спектроскопии ЯМР [50] были обнаружены быстрые 1,2-сдвиги ([1,7]-сигматропные сдвиги) дипропилборильной группы в [1-4- η^4 -экзо-7-дипропилборилциклогептатриен]-трикарбонилжелезе (**11**) ($E_a=17$ ккал/моль), которые сопровождаются одновременной 1,2-миграцией группы $\text{Fe}(\text{CO})_3$.

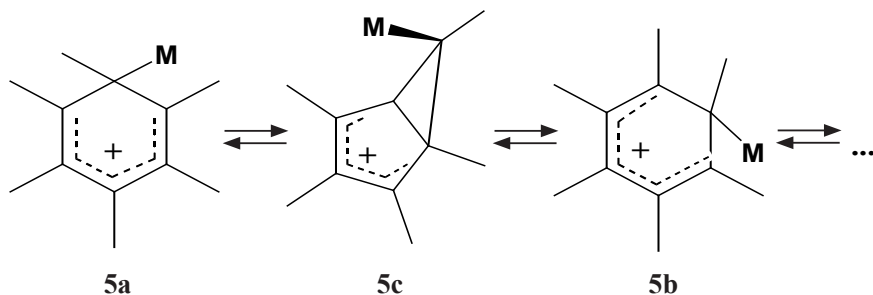


11



12

1,2-сдвиги водорода и различных мигрантов главных групп в четночленных кольцах требуют, чтобы ненасыщенная часть кольца была или ионной, или радикальной. Если в четырехчленном кольце **4** такие миграции могут быть отнесены к типу (η^2 - η^3)-перегруппировок (см. разд. III.5), то перегруппировки в бензениевых ионах **5** происходят как ряд последовательных 1,2-сдвигов. Кинетика и стереохимия перегруппировок этого типа были изучены весьма подробно [51–53].



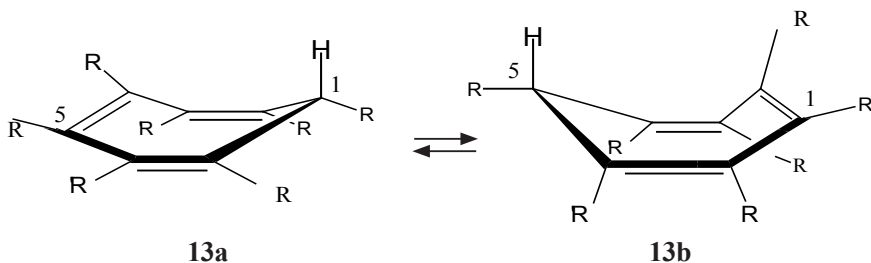
3. 1,3-Сдвиги

В соответствии с требованиями принципа сохранения орбитальной симметрии для [1,3]-сигматропных сдвигов предпочтителен супраповерхностный путь реакции с инверсией стереохимической конфигурации центрального атома мигранта. Структуры переходных состояний для таких перегруппировок значительно пространственно напряжены, и этот механизм не характерен для круговых перегруппировок мигрантов главных групп Периодической системы. В результате 1,3-смещение мигрирующей группы обычно происходит в результате двух последовательных 1,2-сдвигов (разрешенные по симметрии супраповерхностные [1,5]-сигматропные сдвиги) [17, 54]. Таким является, например, основной механизм перегруппировки трис(3-инденил)аллилсилана, изученный методом динамической двумерной спектроскопии ЯМР [55]. Исключения представляют 1,3-сдвиги дипропилборильной группы в 9-циклононате́траенилдипропилборане [56] и в **11** [50]. Последняя перегруппировка, происходящая, предположительно, с инверсией конфигурации атома бора, осуществляется медленнее, чем 1,2-смещения дипропилборильной группы в этом соединении.

При помощи [13] С CP/MAS спектров и экспериментов по переносу намагниченности были зафиксированы 1,3-сдвиги группы $\text{Ti}(\eta^5\text{-Cp})_2$ ($\sigma\text{-Cp}$) в σ -связанных цикlopентадиеновых кольцах, осуществляющихся в твердом состоянии и в растворе для $\text{Ti}(\eta^5\text{-Cp})_2(\sigma\text{-Cp})_2$ (**12**) при 165 К [57]. В то же время 1,2-сдвиги остаются главным путем реакции для этой перегруппировки ($E_a \approx 7,9$ ккал/моль).

4. 1,4-Сдвиги и 1,5-сдвиги

Как указано в разд. III.2, смещения водорода в пространственно затрудненных циклогептатриенах происходят по механизму [1,5]-сигматропного сдвига, который соответствует 1,4-сдвигу. Такая перегруппировка требует аксиального положения мигрирующего атома и осуществляется с более высокой скоростью, чем кольцевая инверсия в **13**, энергетический барьер которой выше 25 ккал/моль [58].



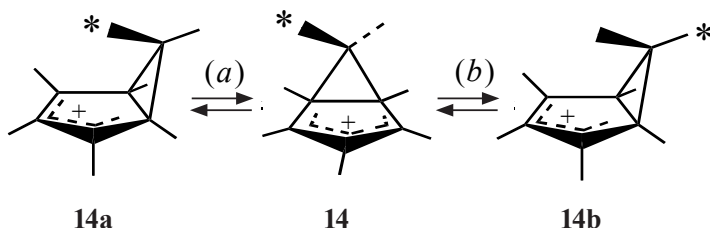
R = Ph, R' = Me, *p*-толил

Согласно данным динамической спектроскопии ^{13}C ЯМР, миграции трифенилсилильной, трифенилгермильной и трифенилстаннильной групп в циклогептатриеновом кольце также осуществляются как последовательность [1,5]-сигматропных сдвигов [59, 60]. В конформации ванны 7-трифенилстаннилциклогептатриена расстояние Sn...C(5) (3.61 Å) [61] приблизительно на 0,3 Å короче, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов олова и углерода, что указывает на заметное аттрактивное взаимодействие между этими центрами даже в структуре основного состояния. Недавно доказательства механизма круговых перегруппировок в 7-триметилово- и 7-хлордиметиловоциклогептатриенах как ряда быстрых последовательных 1,5-сдвигов олово-центрированных групп были представлены на основании 2D ^1H EXSY экспериментов [62].

5. (η^2 - η^3)-Сдвиги

Соединения с бициклическими структурами **6** (η^2 -структуры) склонны к перегруппировкам типа [1,3]-сигматропных сдвигов, приводящих к круговой миграции группы М. Один из первых примеров таких пере-

группировок представлен элегантным исследованием низкобарьерной ($\Delta G_{25}^\ddagger = 10.1$ ккал/моль) перегруппировки гексаметилбицикло[3.1.0]гекс-3-ен-2-ил катиона **14** [63]. Основной путь реакции (a) отвечает сохранению стереохимической конфигурации мигрирующего углеродного центра, в то время как путь с инверсией конфигурации (b) на 4.6 ккал/моль энергетически менее благоприятен.

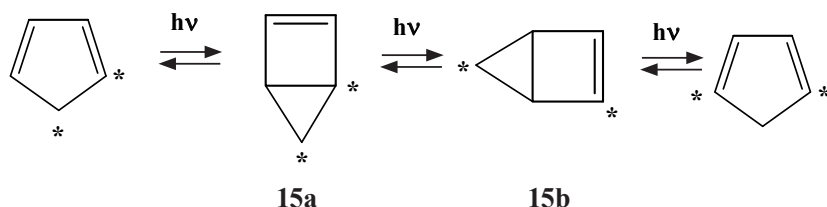


В структуре переходного состояния перегруппировки мигрант связан с тремя соседними базальными центрами, по этой причине перегруппировку можно отнести к (η^2 - η^3)-типу. Следует отметить, что подобная перегруппировка 6-метиленбицикло[3.1.0]гексенильного катиона **14c**, происходящая с энергетическим барьером $E_a = 10.6 \pm 0.2$ ккал/моль, более чем в 10^7 раз быстрее, чем наблюдаемая для родительского (неметилированного) катиона **14**. Это наблюдение было объяснено легкостью образования интермедиатов, имеющих строение η^3 -дициклопропилкарбинильных катионов **14d** [64].



η^3 -Структура переходного состояния для перегруппировки Дьюаровского тиофена, приводящей к быстрому обмену положений серы или сульфоксильной группы ($-S=O$) в четырехчленном кольце [65], была подтверждена полуэмпирическими расчетами по методу PRDDO [66].

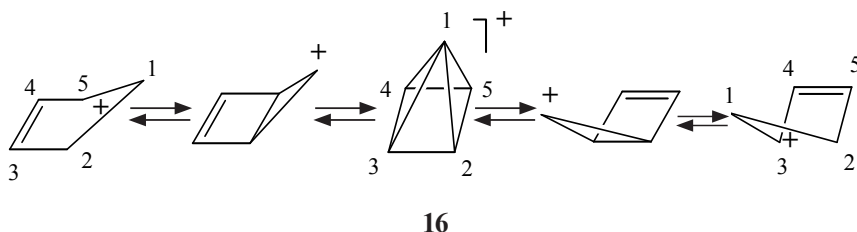
В незаряженных системах прогулочные (η^2 - η^3)-перегруппировки происходят относительно медленно и не соответствуют требованиям уравнения (1). Один из способов ускорить этот тип перегруппировок – облучение раствора светом. Например, фотоиницированная перегруппировка дважды меченного ^{13}C цикlopentадиена объяснена миграциями циклопропанового фрагмента вокруг четырехчленного кольца бицикло[2.1.0]пентена (**15a,b**) [67].



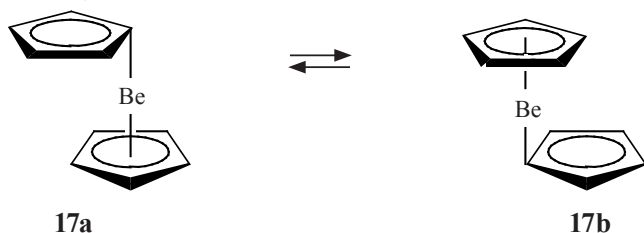
Считается, что (η^2 - η^3)-перегруппировки являются важным механизмом фотоиницирования перегруппировок ароматических пятичленных гетероциклов [68, 69].

6. σ, π -Перегруппировки

Механизм переключения связей в η^1 - или η^2 - структурах с промежуточным образованием изомерных π -комплексов (η^n - структура при $n \geq 3$) относится к σ, π -типу [5, 53]. Предположение, что такой механизм может управлять обменом положений углеродных атомов в антиароматическом цикlopentадиильном катионе **16**, не было подтверждено, хотя был получен ряд производных пирамидального катиона $(\text{CH})_5^+$, предсказанного В. Д. Шторером и Р. Хоффманом [70] (см. отечественную публикацию [30] и ссылки там).



Примеры σ, π -перегруппировок, ведущих к круговым смещениям мигранта вокруг циклополиенового кольца, известны в ряду циклопентадиенильных комплексов щелочноземельных металлов. В бериллоцене атом бериллия в твердом состоянии и газовой фазе одинаково неупорядочен по двум положениям, что отвечает уникальной асимметричной структуре **17**, которая подвергается очень быстрому процессу лигандного обмена (см. публикации [26, 71] и ссылки там).



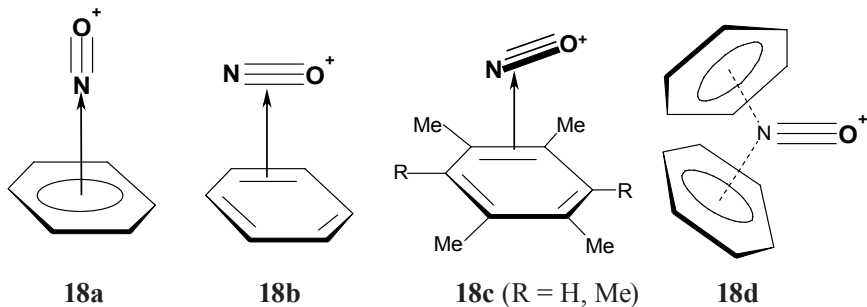
Перегруппировки подобного типа наблюдались также для ди(1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенил)цинка, имеющего структуру «скользящего сэндвича». В растворе это соединение проявляет чрезвычайно быстрое флуктуирующее поведение; в ^1H ЯМР спектре даже при -135°C обнаруживается только один острый синглетный пик, общий для всех метильных групп [72]. Предположено, что процесс регулируется двумя параллельными механизмами изомеризации с энергетическими барьерами приблизительно 1.2 ккал/моль (для вращения кольца, смещенного от центральной оси, – «механизм шестеренки») и 2 ккал/моль (для σ, π -перегруппировки – «молекулярная инверсия»).

7. π, π -Перегруппировки

В асимметричных π -комплексах, которые образованы циклополиеновыми лигандами, возможны обратимые смещения координационного центра над плоскостью лигандов, связанные со взаимопревращениями ряда изомерных или топомерных π -комплексов. Гаптотропные перегруппировки этого типа многочисленны для комплексов переходных металлов [73], но известны также немногие примеры подобных перегруппировок π -комплексов, образованных элементами главных групп. Наиболее изученными в этом ряду являются перегруппировки π -комплексов нитрозониевого катиона с аренами, подробный обзор которых сделан Г. И. Бородинским и В. Г. Шубиным [74]. Ожидаемая на основании экспе-

риментальных данных [75] и расчетов *ab initio* [76] высокосимметричная C_{6v} -структура **18a** была подвергнута сомнению данными полуэмпирических расчетов [77] и расчетов с использованием теории функционала плотности [78, 79], согласно которым эта структура соответствует не минимуму, а вершине холма на поверхности потенциальной энергии $C_6H_6NO^+$. Устойчивой формой π -комплекса является C_s -структура **18b**, которая подвергается быстрой тополимеризации (рассчитанный энергетический барьер – менее 3 ккал/моль) вследствие скольжения нитрозониевого катиона над плоскостью шестичленного кольца.

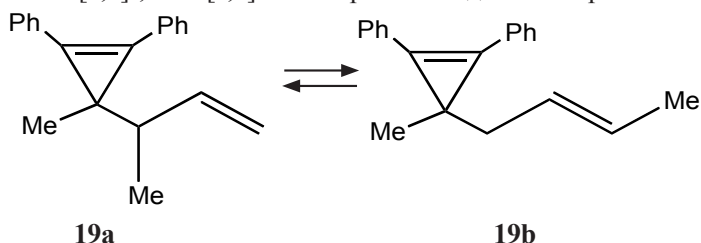
Рентгеноструктурные исследования комплексов $NO^+AlCl_4^-$ с дуролом и гексаметилбензолом, $NO^+AsF_6^-$ или $NO^+SbCl_6^-$ с гексаметилбензолом и толуолом [74] и $NO^+PF_6^-$ с гексаметилбензолом [80] показали, что нитрозогруппа в этих комплексах действительно не лежит на оси симметрии шестого порядка. Структура π -комплекса **18c** соответствует η^2 -расположению, хотя нитрозогруппа примерно на 50° отогнута от плоскости кольца. ^{13}C CP/MAS [74] и ^{13}C ЯМР спектры комплекса с дуролом позволили детектировать протекание быстрого ($E_a = 10.2$ ккал/моль) процесса перегруппировки, который был описан как вращение шестичленного кольца вокруг нитрозогруппы [81]. π -Комплексы подобного типа нитрозониевого катиона с флуореном, метил-замещенными нафталинами [82] и 1,2-бис(пентаметилфенил)бицикло-[2.2.2]-октеном («мухоловка Вене-ры – venus flytrap») [83], а также тройной π -комплекс ценового типа **18d** [84] были получены и структурно охарактеризованы.



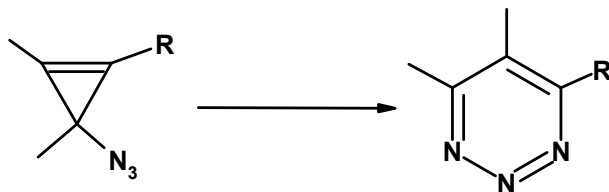
8. [3,3]-Сигматропные сдвиги

Если мигрирующая группа представлена атомной триадой с терминальной π -связью, круговые перегруппировки могут протекать по меха-

низму, включающему концертные [3,3]-сигматропные сдвиги этой группы вокруг кольца циклополиена. Возможность этого механизма вытекает из превращений производного 3-аллилциклопропена **19a**, которое при нагревании образует изомер **19b** [85], что указывает на реализацию пути именно [3,3]-, а не [1,3]-сигматропного сдвига мигранта.



Механизм [3,3]-сигматропных сдвигов рассматривался как альтернатива пути ионизации-рекомбинации для карусельных миграций азидогруппы в циклопропенильном кольце (разд. III.1). Доводом в пользу возможности такого механизма является осуществляющееся в мягких условиях превращение производных 3-азидоциклопропенов **2** ($M = N_3$) в γ -триазины [34, 86].



Прямое доказательство механизма [3,3]-сигматропных сдвигов для миграции азидогруппы по семичленному циклогептатриеновому кольцу было получено при помощи метода динамического ^{15}N ЯМР [87, 88] (разд. VIII.6).

Быстрые круговые перегруппировки гетероаллильных групп $-X-C(R)=X$ ($X = NR', O, S$) по периметру трех- и пятичленных колец, реализующиеся посредством последовательных [3,3]-сигматропных сдвигов этих групп, рассмотрены в разд. IV.2, VI.3.1.3, VI.4.1 и VI.4.2.

Литература

33. R. Breslow, G. Ryan, J. T. Groves. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 988 (1970).
34. G. L. Closs, A. M. Harrison, *J. Org. Chem.*, **37**, 1051 (1972).

35. R. Curci, V. Lucchini, G. Modena, *J. Org. Chem.*, **38**, 3149 (1973).
36. C. E. Wolfman, J. J. Ward, *J. C. S., Chem. Commun.*, 276 (1967).
37. M. Feigel, H. Kessler, A. Walter, *Chem. Ber.*, **111**, 2947 (1978).
38. И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, В. И. Минкин, Л. П. Олехнович, Н. И. Борисенко, Ю. А. Жданов. *Докл. АН СССР*, **270**, 891 (1983).
39. И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, В. И. Минкин, Л. П. Олехнович. *Журн. орг. химии*, **20**, 2306 (1984).
40. В. И. Минкин, И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, О. Е. Компан, А. Жунке. *Изв. АН. Сер. хим.*, **47**, 913 (1998).
41. V. A. Mironov, E. V. Sobolev, A. N. Elizarova. *Tetr. Lett.*, **19**, 1939 (1963).
42. H. P. Fritz, G. G. Kreiter. *J. Organometal. Chem.*, **4**, 313 (1965).
43. Ю. А. Устынюк, А. В. Кисин, Д. Е. Оксинаид. *Журн. общ. химии*, **38**, 391 (1968).
44. Yu. A. Ustynyuk, A. V. Kisin, I. M. Pribytkova, A. Zarkin, A. A. Antonova. *J. Organometal. Chem.*, **42**, 47 (1972).
45. A. Bonny, R. D. Holmes-Smith, G. Hunter, S. R. Stobbart. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1855 (1982).
46. G. A. Schembelov, Yu. A. Ustynyuk. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4189 (1974).
47. K. Repogle, B. K. Carpenter. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 575 (1984).
48. H.-M. Steuhl, C. Bornemann, M. Klessinger. *Chem. Eur. J.*, **5**, 2404 (1999).
49. D. M. Heinekey, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 915 (1982).
50. I. D. Gridnev, O. L. Tok, M. E. Gurskii, Yu. N. Bubnov. *Chem. Eur. J.*, **2**, 1483 (1996).
51. В. А. Коптюг, В. Г. Шубин. *Журн. орг. химии*, **16**, 1977 (1980).
52. V. G. Shubin. *Topics Curr. Chem*, **116–117**, 267 (1984).
53. Г. И. Бородин, В. Г. Шубин. *Успехи химии*, **64**, 672 (1995).
54. A. J. Ashe III. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2105 (1970).
55. M. Stradiotto, M. A. Brook, M. J. McGlinchey. *New J. Chem.*, **23**, 317 (1999).
56. М. Е. Гурский, I. D. Gridnev, А. В. Бувич, Ю. Н. Бубнов. *Organometallics*, **13**, 4658 (1994).
57. S. J. Heyes, C. M. Dobson. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 463 (1991).
58. L. S. F. Chao, H. K. Gupta, D. W. Hughes, J. F. Britten, S. S. Rigby, A. D. Bain, M. J. McGlinchey. *Organometallics*, **14**, 1139 (1995).
59. R. B. Larrabee. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1510 (1971).
60. В. Е. Манн, В. Ф. Тейлор, Н. А. Тейлор, Р. Вуд. *J. Organomet. Chem.*, **162**, 137 (1978).

61. J. F. Weidenborner, R. B. Larrabee, A. L. Bednowitz. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4140. (1972).
62. I. D. Gridnev, O. L. Tok, N. A. Gridneva, Yu. N. Bubnov, P. R. Schreiner. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1034 (1998).
63. R. F. Childs, S. Winstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6409 (1974).
64. M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez. *Chem. Rev.*, **91**, 375 (1991).
65. J. A. Ross, R. P. Seiders, D. M. Lemal. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4325 (1976).
66. J. P. Snyder, T. A. Halgren. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2861 (1980).
67. G. D. Andrews, J. E. Baldwin. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4851 (1977).
68. A. Padwa. In: *Rearrangements in Ground and Excited States*. Vol. 3. (Ed. P. de Mayo). Acad. Press, New York, 1980. P. 501.
69. F.-G. Klärner. *Topics Stereochem.*, **15**, 1 (1984).
70. W.-D. Stohrer, R. Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1661 (1972).
71. P. Margl, K. Schwarz, P. E. Blochl. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1177 (1994).
72. R. Blom, A. Haal, J. Weidlein. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 266 (1985).
73. B. E. Mann. *Chem. Soc. Rev.*, **15**, 167 (1986).
74. Г. И. Бородкин, В. Г. Шубин. *Успехи химии*, **70**, 241 (2001).
75. W. D. Reents, B. S. Freiser. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 271 (1980).
76. K. Raghavachari, W. D. Reents, R. C. Haddon. *J. Comput. Chem.*, **7**, 265 (1986).
77. В. И. Минкин, Р. М. Миняев, И. А. Юдилевич. *Журн. орг. химии*, **21**, 926 (1985).
78. S. Skokov, R. A. Wheeler. *J. Phys. Chem.*, **103**, 4261 (1999).
79. S. R. Gwaltuly, S. V. Rosokha, M. Head-Gordon, J. K. Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3273 (2003).
80. K. Y. Lee, D. J. Kuchinka, J. K. Kochi. *Inorg. Chem.*, **29**, 4196 (1990).
81. А. Е. Мефед, С. М. Наги, Г. И. Бородкин, В. И. Маматюк, В. Г. Шубин. *Докл. АН СССР*, **297**, 133 (1987).
82. G. I. Borodkin, I. R. Elanov, M. Shakirov, V. G. Shubin. *J. Phys. Org. Chem.*, **6**, 153 (1993).
83. R. Rathore, S. V. Lindeman, J. K. Kochi. *Angew. Chem.*, **110**, 1665 (1998).
84. S. V. Rosokha, S. V. Lindeman, J. K. Kochi. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1468 (2002).
85. A. Padwa, T. J. Blacklock. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1321 (1978).
86. H. Neunhoffer, R. Bopps, W. Diehl. *Liebigs Ann.*, 367 (1993).
87. M. Feigel, H. Kessler, D. Leibfritz, A. Walker. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1943 (1979).
88. H. Kessler, M. Feigel. *Acc. Chem. Res.*, **15**, 2 (1982).

Вопросы для самостоятельной работы

1. Какие перегруппировки называются круговыми? Приведите первые описанные в литературе примеры круговых перегруппировок в циклополиеновых соединениях.

2. Какие факторы благоприятствуют протеканию круговых перегруппировок по механизму ионизации-рекомбинации в производных циклопропена и циклогептатриена?

3. Какие требования предъявляет механизм ионизации-рекомбинации в системе циклопентадиена к разделению зарядов в циклополиеновом соединении? Приведите примеры реализации механизма ионизации-рекомбинации в системе циклопентадиена.

4. Каков характер влияния природы мигрантов и заместителей в пятичленном карбоцикле на энергетический барьер и кинетику перегруппировок в циклопентадиеновой системе, протекающих по механизму 1,2-сдвига?

5. Приведите примеры [1,7]-сигматропных сдвигов металлоорганических групп по периметру циклогептатриенового кольца.

6. Почему «чистые» 1,3-сдвиги мигрантов в циклополиеновых соединениях практически не встречаются, а протекают в результате двух последовательных 1,2-сдвигов?

7. По какому механизму протекают перегруппировки трис (3-инденил-аллилсилана)?

8. Сформулируйте правила сохранения орбитальной симметрии Вудворда-Хоффмана.

9. Что происходит со стереохимической конфигурацией центрального атома мигранта при супраповерхностных [1,3]-сигматропных сдвигах?

10. По какому механизму происходят сдвиги дипропилборильной группы в молекулах 9-циклононатетраенилдипропилборана?

11. Каковы стереохимические последствия 1,4-смещений ([1,5]-сигматропного сдвига) водорода в пространственно затрудненных циклогептатриенах?

12. Приведите примеры (η^2 - η^3)-сдвигов заместителей в циклополиенах. Какие факторы способствуют повышению скорости (η^2 - η^3)-перегруппировок?

13. В чем заключается механизм σ, π -перегруппировок циклополиенов? С образованием каких изомерных промежуточных комплексов он происходит?

14. Каким образом протекают σ,π -перегруппировки в бериллоцене и ди(1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенил)цинке?

15. Приведите примеры π,π -перегруппировок в асимметричных π -комплексах с циклополиеновыми лигандами и в π -комплексах нитрозониевого катиона с аренами.

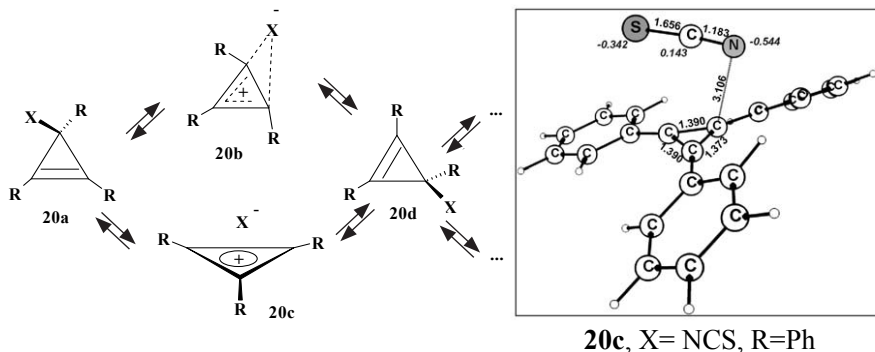
16. По какому механизму протекают перегруппировки в 3-аллилциклопропене и 3-азидоциклопропене, а также быстрые круговые миграции гетероаллильных групп $-X-C(R)=X$ ($X=NR', O, S$) по периметру трех- и пятичленных циклов?

**IV. КРУГОВЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ
ПРОИЗВОДНЫХ
ЦИКЛОПРОПЕНА**

1. Перегруппировки по механизму ионизации-рекомбинации

В разд. III.1 рассмотрены круговые перегруппировки хлор- и азидо-замещенных циклопропенов, включающие гетеролиз связей C–Cl и C–N с последующей рекомбинацией образующихся ионных пар. Новые примеры перегруппировок этого типа представлены быстрыми вырожденными и невырожденными внутримолекулярными миграциями изоцианато-, изотиоцианато- и изоселеноцианата групп по трехчленному кольцу в производных 1,2,3-трифенил- и 1-(4-метоксифенил)-2,3-дифенилциклопропена (**20a**) [89, 90]. По данным спектров ^{13}C ЯМР, в температурном интервале 10–80 °C свободная энергия активации $\Delta G_{25}^\ddagger$ перегруппировки **20a** ($\text{X} = \text{NCS}$, $\text{R} = \text{Ph}$) составляет в бензольном растворе 15.6, а в хлорбензольном 14.4 ккал/моль. Пути реакции (сх. 3), соответствующие недиссоциативному [1,3]-сигматропному сдвигу и ионизации-рекомбинации, были промоделированы [89, 91] с использованием полуэмпирических MNDO/PM3 AM1, расчетов DFJ V3γP/6-31G (d, P) с учетом сольватации по методу поляризационного континуума PCM [91]. Было показано, что даже в неполярных растворителях структура переходного состояния **20b** ($\text{X} = \text{NCO}$) для 1,3-сдвига энергетически менее благоприятна, чем тесная ионная пара **20 c**.

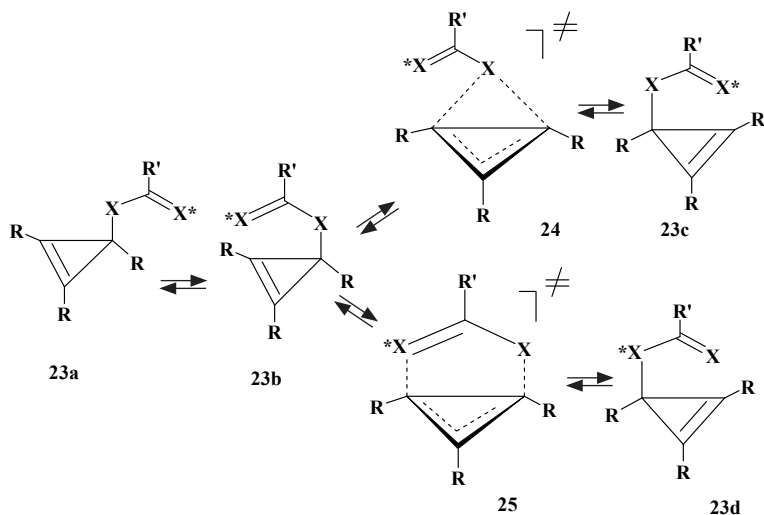
При помощи метода динамического ЯМР ^1H , ^{13}C обнаружено, что в 3-изо(селено)цианато-1,2,3-трифенилциклопропенах также происходят быстрые внутримолекулярные миграции групп -NCX ($\text{X} = \text{O}, \text{Se}$) по периметру трехчленного кольца с энергетическими барьерами $\Delta G_{298}^\ddagger$: CDCl_3 , 19.9 и 13.4 ккал/моль соответственно.



2. Перегруппировки по механизму [3,3]-сигматропного сдвига

Первым примером быстрых круговых перегруппировок производных циклопропенов, проходящих через ряд последовательных [3,3]-сигматропных сдвигов, стало обнаружение смещения дитиоацильной группы ($\text{S}-\text{C}(\text{OEt})=\text{S}$) по трехчленному кольцу (1,2,3-трифенилциклопропенил)-О-этилдитиокарбоната **23a** ($\text{X}=\text{S}$, $\text{R}'=\text{OEt}$, $\text{R}=\text{Ph}$) [92].

По данным рентгеноструктурного анализа, молекула **23a** ($X = S$, $R' = OEt$, $R = Ph$) в кристалле имеет *экзо*-конформацию дитиоацилокси-группы относительно трехчленного цикла. Согласно MNDO/PM3 расчетам, эта конформация энергетически более выгодна (на 0,7 ккал/моль), чем эндо-форма **23b**, переход в которую требуется для реализации акта миграции. Энергетический барьер взаимопревращения конформеров в растворах (согласно данным ЯМР спектроскопии) меньше 12 ккал/моль. По данным анализа формы линий сигналов в спектрах ^{13}C ЯМР определены кинетические параметры вырожденной перегруппировки, представленной на сх. 4: $\Delta G^\ddagger_{25} (C_6D_5CD_3)$ 17,8 ккал/моль, $\Delta H^\ddagger$ $14,8 \pm \pm 0,2$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger$ $-10,0 \pm 03$ э. е., k_{25} $0,43 \text{ с}^{-1}$. Они практически не зависят от концентрации раствора, что указывает на внутримолекулярный характер перемещения дитиоацилоксигруппы по циклопропенильным углеродным центрам.



Для выбора между двумя конкурентоспособными механизмами миграции – [3,3]- и [1,3]-сдвигами – были проведены расчеты при помощи полуэмпирического MNDO/PM3 [92] и *ab initio* MP2/6-31G** [93] методов для модельных соединений **23** (X = NH, O, S; R' = R = H). Некоторые результаты даны в табл. 2 и на рис. 1 и 2.

Если энергетические барьеры, предсказанные для [3,3]-сигматропных сдвигов дитиоацилоксигруппы в **23a** (X = S, табл. 2), находятся в хорошем соответствии с барьерами, определенными экспериментально для производного **23a** (X = S, R = Ph, R' = OEt), то величины, рассчитанные для механизма [1,3]-сдвига (со структурой переходного состояния **24**), приблизительно на 30 ккал/моль выше и представляются несовместимыми с данными, полученными методом динамической спектроскопии ЯМР.

Таблица 2

Относительные энергии интермедиатов и структур переходного состояния (ПС), рассчитанные *ab initio* (MP2 (fc)/6-31G**), и относительные теплоты образования, рассчитанные по методу MNDO/PM3, ккал/моль, по отношению к структуре основного состояния **23a** для гетеро-коуповских перегруппировок производных циклопропена **23** (R = R' = H) [90, 93]

Соединение	X = NH		X = O		X = S	
	<i>Ab initio</i>	MNDO/PM3	<i>Ab initio</i>	MNDO/PM3	<i>Ab initio</i>	MNDO/PM3
24 (ПС 1,3)	64.9	64.4	47.4	58.2	46.4	43.9
25 (ПС 3,3)	27.2 ^a	19.9	26.5	42.4	14.5	10.8
26	27.6	19.3	^b	^b	13.6	9.3
27	25.5	10.8	38.9	34.8	-5.0	-9.2

^a Без учета энергии нулевых колебаний структура ПС **25** (X = NH) на 0.3 ккал/моль менее энергетически благоприятна, чем **26** (X = NH).

^b Структура не была локализована на соответствующей ППЭ.

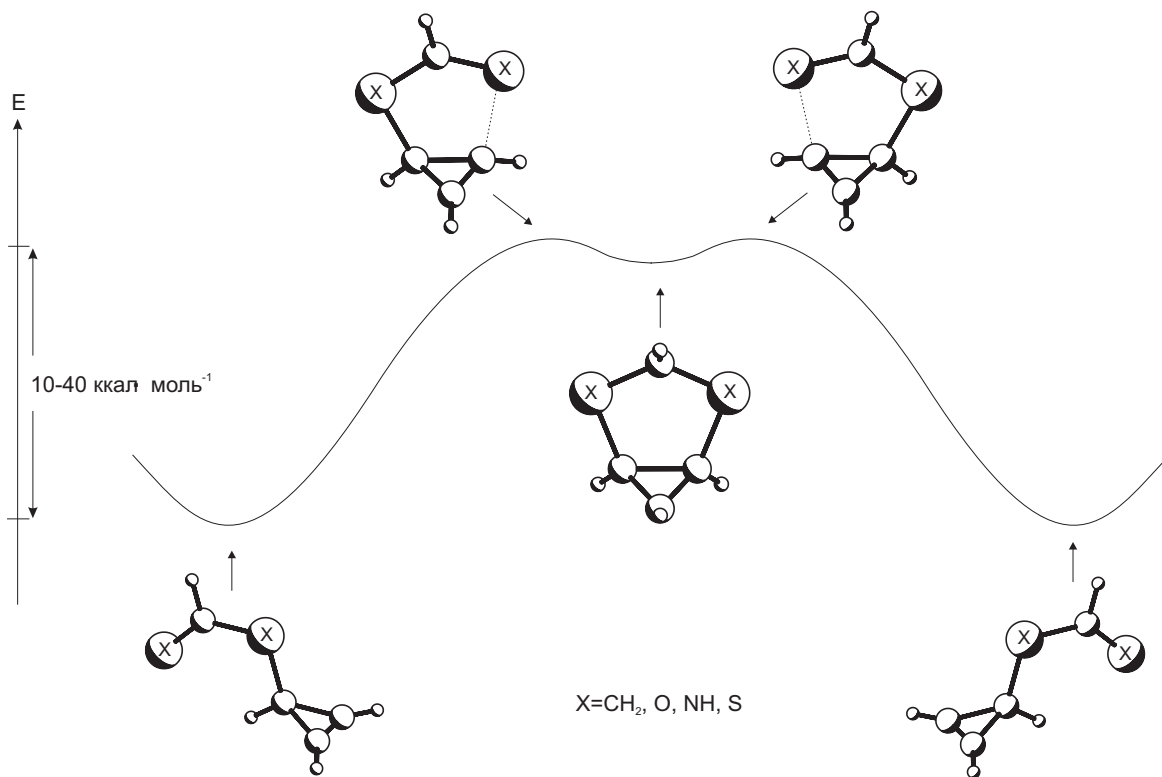


Рис. 1. Энергетический профиль путей [3,3]-сигматропных сдвигов для миграций аллильной и гетероаллильной групп по кольцам цикlopentadiена и cycloпропена

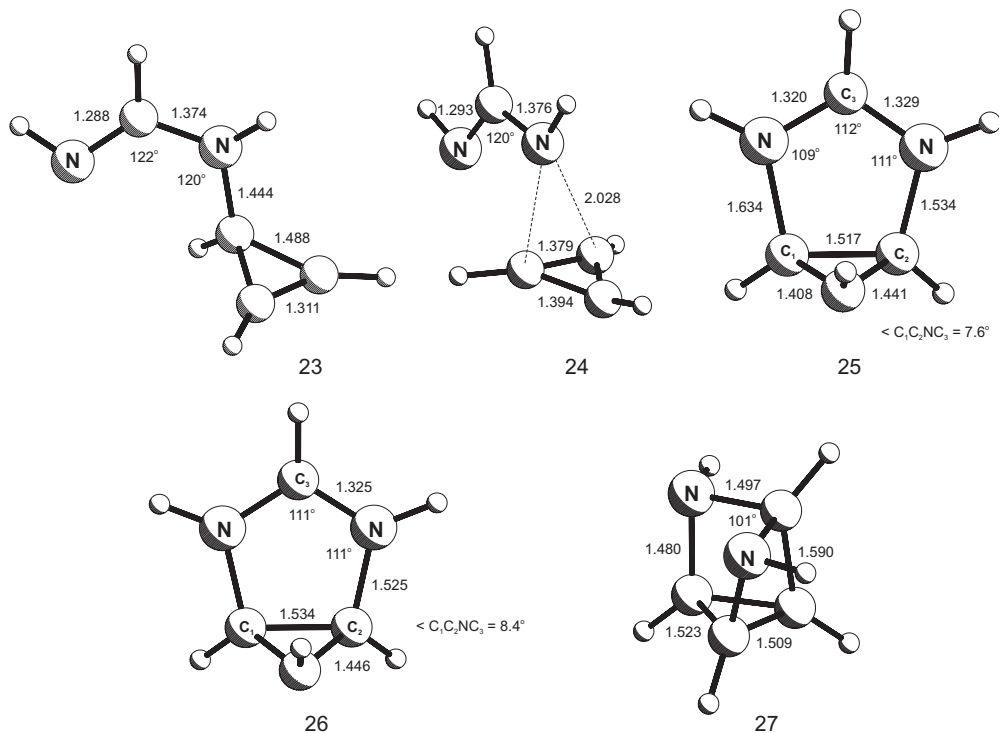
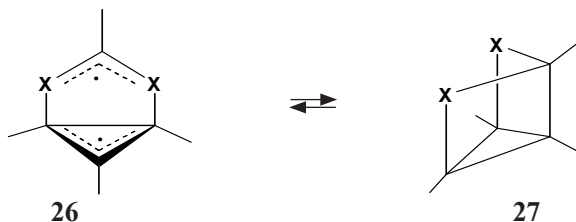


Рис. 2. Рассчитанные при помощи метода *ab initio* MP2/6-31G** [93] структура основного состояния 1-амидинилциклопропена **23**, структуры переходного состояния для его перегруппировки по пути [1,3]- и [3,3]-сигматропного сдвига **24** и **25** соответственно, бирадикалоидный интермедиат **26**, расположенный на пути [3,3]-сигматропного сдвига, и трициклическая структура **27**, изомерная **26**. Длины связи даны в ангстремах

Вывод об энергетической предпочтительности механизма [3,3]-сигматропного сдвига сохраняет силу для круговых перегруппировок других гетероаллильных групп в циклопропенильном кольце. Энергетические барьеры, рассчитанные для этого пути реакции (структура переходного состояния **25**), на 15–45 ккал/моль ниже, чем барьеры для [1,3]-сдвигов [90, 93]. Согласно данным расчетов, перегруппировка Коупа ($X = CH_2$) и ее гетероаналог ($X = NH, O, S$) реализуются в производных циклопропена **23** как двухстадийные реакции, включающие стабильные синглетные бирадикальные интермедиаты **26** (рис. 2). В отличие от структур переходных состояний **25**, бирадикальные интермедиаты **26** имеют C_s -симметрию. Типичный энергетический профиль пути реакции для [3,3]-сигматропных сдвигов показан на рис. 1. Рис. 2 представляет геометрические характеристики структур: начальной, переходного состояния и бирадикального интермедиата, образующихся на путях реакций [3,3]- и [1,3]-сигматропных сдвигов для круговых перегруппировок 3-(N-амидинил)циклопропена **23** ($X = R = R' = H$).

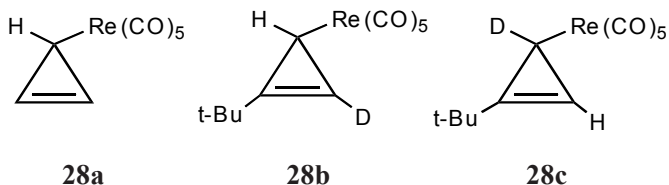
Расчеты предсказывают, что бирадикалы **26** легко конвертируют в более стабильные трициклические структуры **27**. Действительно, в экспериментах по термолизу производных 3-аллилциклопропена **19** [84] (см. разд. III.8, а также [94, 95] было обнаружено, что равновесная смесь продуктов содержит более 50 % соответствующего производного трицикло[2.2.0.0]гексана **27** ($X = CH_2$). Взаимопревращение **26** $\rightleftharpoons$ **27** может рассматриваться как пример изомеризации по типу «растяжения связи» [70, 96].



3. Перегруппировки по механизму [1,3]-сигматропного сдвига

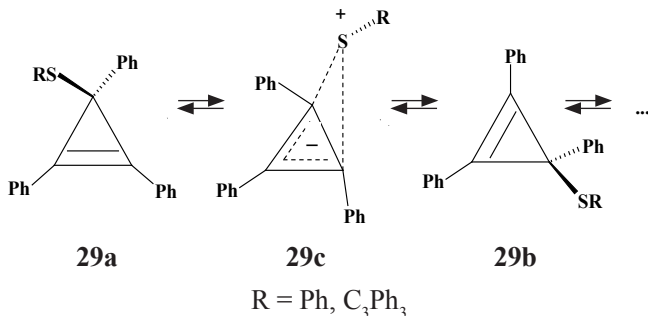
Недиссоциативный путь реакции, включающий запрещенный супраповерхностный [1,3]-сигматропный сдвиг, не характерен для производных циклопропена, даже для тех из них, которые содержат металлор-

ганические группы, проявляющие очень высокую миграционную способность к круговым смещениям в циклопентадиенильном кольце. Так, 3-(пентакарбонилрений)циклопропен **28a** является структурно жестким соединением, как и его производные **28b** и **28c**, переходы между которыми не реализуются даже при высокой температуре раствора [73].

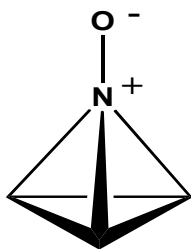


Миграция триметилсилильной группы в 3-триметилсил-3-фенил-2,3-диметилциклопропене требует преодоления высокого энергетического барьера, приблизительно 32 ккал/моль [97]. В то же время 3-фенилтио-1,2,3-трифенилциклопропен **29a** ($\text{R} = \text{Ph}$) и ди(1,2,3-трифенилциклопропен)илсульфид **29a** ($\text{R} = \text{C}_3\text{Ph}_3$) проявляют динамическое поведение и характеризуются температурно- (но не концентрационно-) зависимыми спектрами ^1H и ^{13}C ЯМР их растворов в CD_2Cl_2 [40].

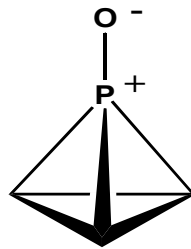
Энергетические барьеры ($\Delta G_{25}^\ddagger$) миграций фенилтио- и трифенилциклопропенилтиогрупп, рассчитанные по данным анализа формы линии индикаторных сигналов в спектрах ^{13}C ЯМР, равны 24.4 и 24.1 ккал/моль соответственно, что на 5–10 ккал/моль выше величин барьеров миграции фенилтио-группы в циклопентадиеновой системе (раздел VI.4.2.1). Это обстоятельство объясняется неблагоприятными условиями для делокализации отрицательного заряда в трехчленном фрагменте структуры переходного состояния **29c**.



Специальный интерес представляют перегруппировки производных циклопропенов с мигрирующими группами типа $M = -X = Y$, содержащими π -связи. Как показали полуэмпирические (MINDO/3, MNDO/PM3 и AM1) [98] и *ab initio* [91] расчеты ППЭ C_3H_3NO и C_3H_3PO , вследствие вторичных орбитальных взаимодействий между мигрантами такого типа и базальным кольцом, ППЭ этих соединений включают несколько альтернативных маршрутов внутримолекулярных перегруппировок, но относительная энергия бициклической структуры **20b** ($X = NO$, $R = H$), соответствующая переходному состоянию или интермедиату 1,3-сдвига нитрогруппы по кольцу циклопропена, очень высока: 35.3 ккал/моль (MP2(full)/6-31G**). Однако при замене атома азота в мигрирующей группе фосфором локальный минимум структуры **20b** ($X = PO$, $R = H$) на ППЭ C_3H_3PO , по данным RHF/6-31G** расчетов, только на 5.1 ккал/моль выше, чем минимум структуры **20a** ($X = PO$, $R = H$). Интересным результатом расчетов [98, 90] является обнаружение локальных минимумов, соответствующих достаточно стабильным пирамидальным оксидам азатетраэдра **30a** и фосфатетраэдра **30b**. Эти высоконапряженные структуры, однако, не вовлечены в перегруппировки между η^1 -изомерами **20a**, **20d**.



30a ΔE (RHF/6-31G** = 89.0 ккал/моль)

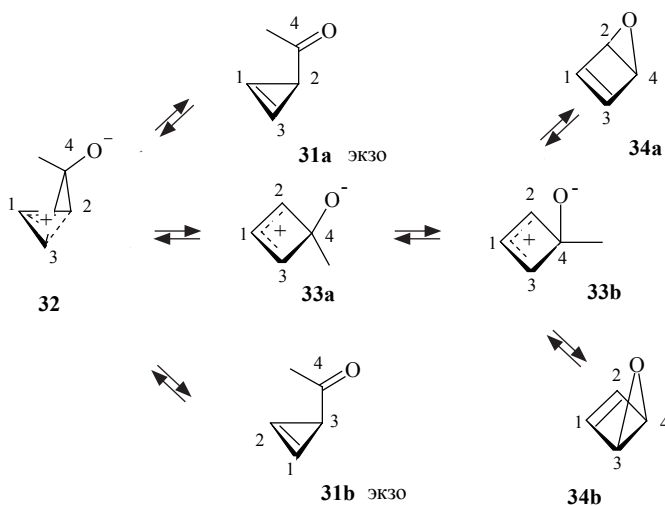


30b ΔE (RHF/6-31G** = 55.4 ккал/моль)

Возможность круговой внутримолекулярной перегруппировки формилциклопропена **20a** ($X = CH = O$, $R = H$), другого изоэлектронного аналога нитрозоциклопропена, была рассмотрена теоретически в при-

ближении MP2/6-31G** [99] с использованием метода внутренней координаты [100] для идентификации реакционных траекторий. Было показано, что η^2 -структура **32** является высокоэнергетическим интермедиа-том перегруппировки, барьер которой превышает 42 ккал/моль.

Схема 5



Ожидалось, что *экзо*- конформер **32** способен к изомеризации через инверсию кольца в *эндо*- форму, однако оказалось, что планаризация **32** включает переход через две последовательных структуры переходных состояний **33a** и **33b** в локальный минимум, соответствующий не *эндо*- конформеру **32**, а энергетически предпочтительным изомерам Дьюаровского фурана **34**, причем **33b** соответствует структуре переходного состояния для круговой (η^2 - η^3)-перегруппировки **34**, связанной с перемещением кислорода вокруг четырехчленного кольца. Такая перегруппировка, известная для производных Дьюаровского тиафена (разд. III.5), еще не наблюдалась для производных Дьюаровского фурана **34** (сх. 5). Таким образом, расчеты [99] привели к заключению о низкой миграционной способности формильной группы в кольце циклопропена. Поэтому нельзя ожидать, что, в отличие от быстрых перемещений формильной группы в кольце циклопентадиена

(разд. VI.2), перегруппировка **31** или его производных может наблюдаться при помощи динамической спектроскопии ЯМР.

4. Перегруппировки ацилциклопропенов, катализируемые протонированием

Заметное ускорение перегруппировок, связанных с внутримолекулярной миграцией ацильных групп, может ожидатьс в условиях общего или специфического кислотного катализа [5, 101]. Такой же или даже более сильный эффект вызывает комплексообразование с кислотами Льюиса (разд. VI.2).

Согласно МР2/6-31G** расчетам [99], протонирование формилциклопропена **31** происходит по карбонильному кислороду и приводит к четырем изомерным катионам, из которых *экзо*- конформер 4-гидроксициклобутенильного катиона **35a** представляет наиболее устойчивую форму (табл. 3, рис. 4).

Таблица 3

Относительные энергии структур **35–38** [99], участвующих в перегруппировках 4-гидроксициклобутенильного катиона, рассчитанные при помощи *ab initio* МР2/6-31G**. Для структур переходных состояний (ПС) даны значения единственной мнимой частоты ν_{im} нормального колебания (рис. 3)

Структура	ν_{im} , см ⁻¹	ΔЕ, ккал/моль
35a	—	0
36a (ПС)	272	10.1
37a	—	3.7
35b	—	8.1
36b (ПС)	431	18.4
37b	—	4.9
38a (ПС)	267	13.1
38b (ПС)	266	20.1

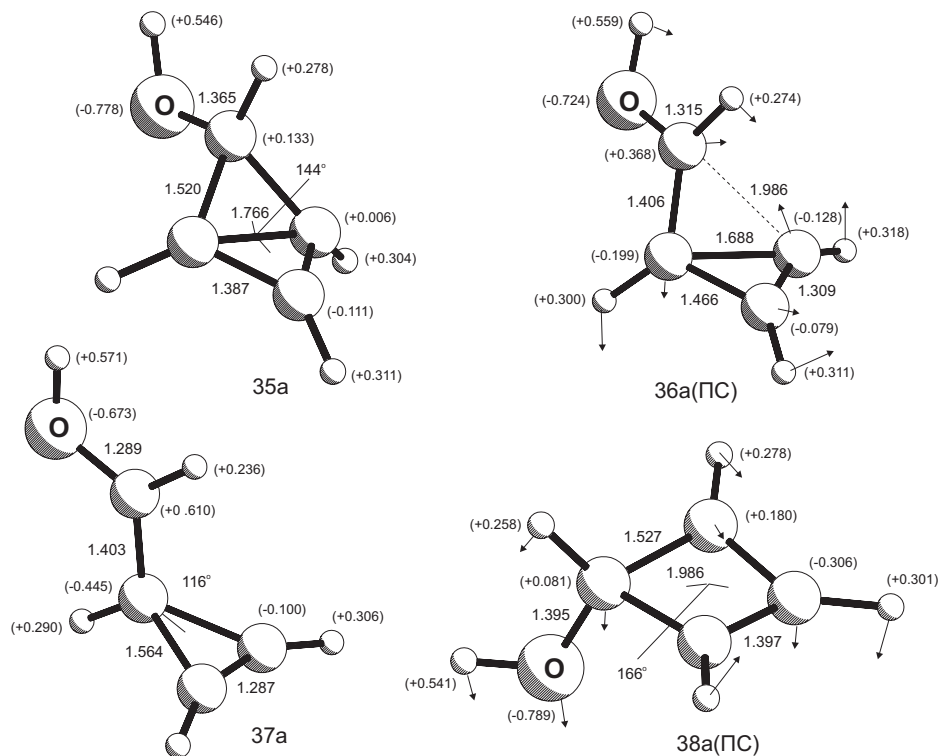
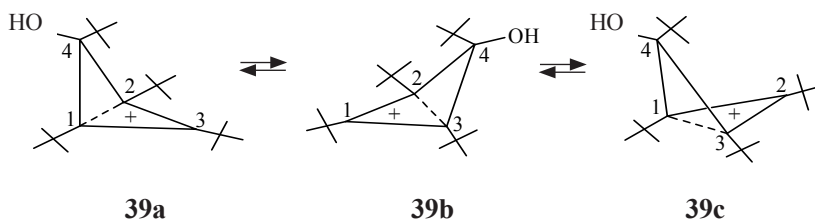


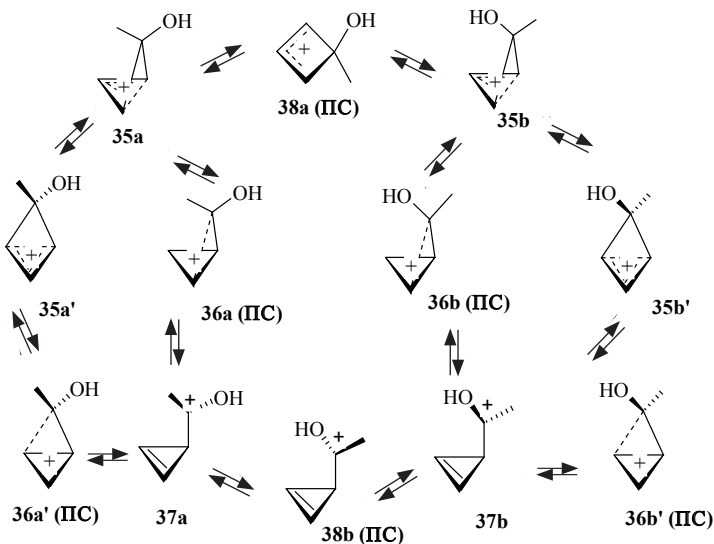
Рис. 3. Оптимизованные (MP2/6-31G**) геометрические параметры (длины связей в ангстремах и углы в градусах) и распределение заряда (схема NBO) *экзо*-конформера 4-гидроксициклобутенильного катиона (**35a**), конформера **37a** гидроксициклопропенилкарбинового катиона и структуры переходных состояний, вовлеченных в перегруппировку

Именно такую структуру имеет тетра-трет-бутильное производное 4-гидроксициклобутенильного катиона (**39**), полученное окислением тетра-трет-бутилтетраздрана [102]. Было показано, что катион **39** претерпевает низкобарьерную ($\Delta G^\ddagger \approx 15$ ккал/моль) перегруппировку в результате последовательных 1,2-сдвигов гидроксиметиленовой группы по периметру кольца циклопропена. Было найдено, что величина химического сдвига мигрирующего sp^3 -гибридизованного центра в катионе **39** не изменяется в широком интервале температур. Это косвенным образом указывает на участие в реакции только одного *экзо*-изомера катиона **39** и, следовательно, на инверсию конфигурации мигрирующего углеродного центра, так как путь реакции с сохранением конфигурации требовал бы взаимного превращения *экзо*- и *эндо*-конформеров на каждой стадии перегруппировки.



Это предположение было подтверждено расчетами *ab initio* [99], которые показали, что перегруппировка 4-гидроксициклобутенильного катиона является двухстадийной реакцией, включающей промежуточное участие классических гидроксциклопропенилкарбиновых катионов **37**. Сх. 6 содержит все основные структуры, соответствующие локальным минимумам на ППЭ $C_4H_5O^+$, которые принимают участие в вырожденных круговых перегруппировках конформеров 4-гидроксициклобутенильного катиона. Миграции протонированной формильной группы по периметру трехчленного кольца в *экзо*- (**35a**) и *эндо*- (**35b**) конформерах 4-гидроксициклобутенильного катиона происходят как неконцертные двухстадийные реакции с промежуточным образованием интермедиатов конформеров (**37a** и **37b** соответственно) гидроксциклопропенилкарбинового катиона.

Схема 6



Рассчитанные энергетические барьеры 1,2-сдвигов гидроксиметильных групп (10.1 ккал/моль в **35a** и 10.3 ккал/моль в **35b**) находятся в приемлемом соответствии с экспериментальной оценкой свободной энергии активации для круговой перегруппировки тетра-трет-бутильного производного **39** катиона **35a**. Заслоненный конформер гидроксциклопропенилкарбинильного катиона **38b**, возникновение которого как интермедиата или переходного состояния на пути реакции перегруппировки привело бы к сохранению стереохимической конфигурации мигрирующего атома углерода, лежит вне этого пути. Пересечение путей реакции через механизм кольцевой инверсии $35a \rightleftharpoons 38a \rightleftharpoons 35b$ требует преодоления энергетического барьера, более высокого, чем рассчитанный для перегруппировки $35a \rightleftharpoons 36a \rightleftharpoons 37a$. Таким образом, двухстадийная круговая перегруппировка *экзо*-изомера **35a** 4-гидроксциклобутенильного катиона с инверсией конфигурации мигрирующего углеродного центра является путем минимальной энергии для внутримолекулярной перегруппировки.

Литература

89. G. A. Dushenko, I. E. Mikhailov, I. V. Dorogan, R. M. Minyaev, N. Hakam, A. Zschunke, V. I. Minkin. *Mendeleev Commun.*, 213 (1995).
90. И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, G. Reck, B. Schulz, О. И. Михайлова, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **42**, 1643 (2006).
91. О. И. Михайлова. Структурная нежесткость изоциано- и изо(халькоген)цианатоциклополиенов: дис. ... канд. хим. наук. Ростов-на-Дону, 2010.
92. I. E. Mikhailov, G. A. Dushenko, I. V. Dorogan, R. M. Minyaev, V. V. Negrebetskii, A. Zschunke, V. I. Minkin. *Mendeleev Commun.*, 9 (1994).
93. V. I. Minkin, I. V. Dorogan. In: *Proceedings of the 1st International Organic Chemistry Meeting*. Antakya-Turkey, 2002. S-5.
94. A. Padwa, T. J. Blacklock. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2797 (1980).
95. A. Padwa, D. M. Cordowa, M. J. Pulwer. *J. Org. Chem.*, **56**, 4747 (1991).
96. G. Parkin, R. Hoffmann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **33**, 142 (1994).
97. B. Coleman, N. Conrad, M. Baum, M. Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7743 (1979).
98. Р. М. Миняев, И. А. Юдилевич, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **19**, 22 (1986).
99. V. I. Minkin, I. V. Dorogan, R. M. Minyaev. *J. Phys. Org. Chem.*, **13**, 3 (2000).
100. K. Fukui. *Acc. Chem. Res.*, **14**, 363 (1981).
101. R. P. Bell. *The Proton in Chemistry*. Ch. 9. Chapman Hill, London, 1993.
102. G. Maier, R. Emrich, H.-O. Kalinowski. *Angew. Chem.* **97**, 427 (1985).

Вопросы для самостоятельной работы

1. По какому механизму протекают быстрые, обратимые вырожденные и невырожденные внутримолекулярные миграции изоцианато-, изотиоцианато- и изоселеноцианато групп по трехчленному циклу в производных 1,2,3-трифенил- и 1-(4-метоксифенил)-2,3-дифенилциклопропена?
2. Какими кинетическими и активационными параметрами характеризуются миграции изоцианато-, изотиоцианато- и изоселеноцианато групп в системе триарилциклопропена?

3. Какое строение имеют структурно жесткие металлоорганические производные циклопропена?

4. Чем обусловлено динамическое поведение 3-фенилтио-1,2,3-трифенилциклопропена и ди(1,2,3-трифенилциклопропенил)сульфида?

5. Какие значения имеют кинетические и активационные параметры [1,3]-сигматропных сдвигов фенилтио- и циклопропенилтиогрупп по периметру 1,2,3-трифенилциклопропенового кольца?

6. По какому механизму протекают перегруппировки О-этилдитиокарбонатной группы в системе триарилциклопропена?

7. Какими кинетическими и активационными параметрами характеризуются миграции О-этилдитиокарбонатной группы по периметру триарилциклопропенового кольца?

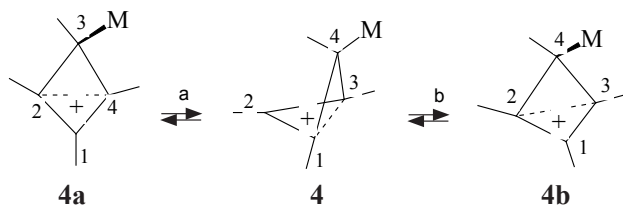
8. Какое строение имеет (1,2,3-трифенилциклопропенил)-О-этилдитиокарбонат по данным рентгеноструктурного анализа, ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК- и масс-спектроскопии?

9. Как с помощью квантово-химических расчетов был сделан выбор между двумя конкурентоспособными механизмами миграции (3,3- и 1,3-сдвигами) в пользу [3,3]-сигматропного сдвига О-этилдитиокарбонатной группы по периметру триарилциклопропенового кольца?

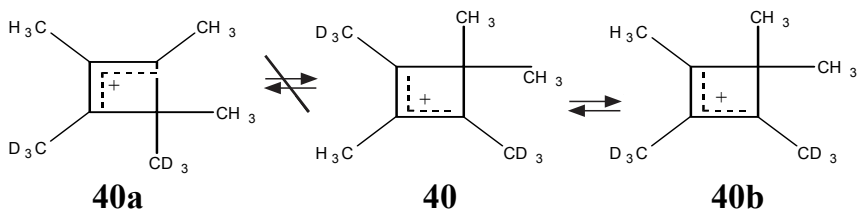
V. КРУГОВЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В ЧЕТЫРЕХЧЛЕННОМ КОЛЬЦЕ

Расчеты *ab initio* высокого уровня [99, 103, 104] и рентгеноструктурные исследования [105] циклобутенильного катиона **4** свидетельствуют о его неплоской гомоароматической структуре, промежуточной между планарной и бицикло[1.1.0]бутильной формами.

Миграции группы М в производных **4** могут реализоваться как 1,2-сдвиги ([1,4]-сигматропные сдвиги) в четырехчленном кольце (путь а) или [1,3]-сигматропные сдвиги циклопропильного остатка вокруг трехчленного кольца гомоароматического циклобутенильного (гомоциклопропенильного) катиона (путь б), которые в случае невырожденной перегруппировки приводят к различным продуктам.



В. А. Коптюг и др. [106] обнаружили что, катион **40** с дейтерированными метильными группами в кольцевых положениях C¹ и C³ подвергается обменной реакции, в которой меченые группы распределяются между позициями 1, 2 и 3, но не 4. Это наблюдение позволяет исключить возможность механизма, связанного с маршрутом а.

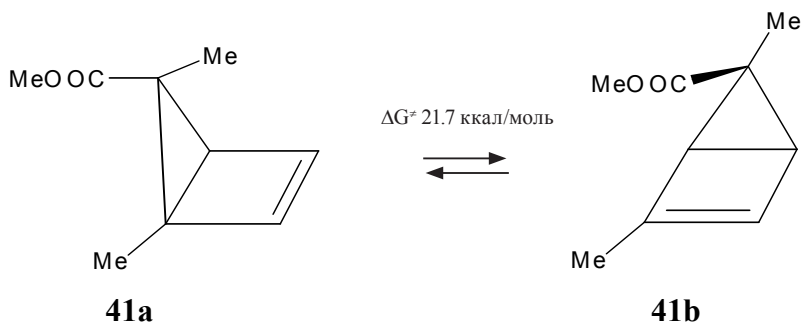


Сообщалось о сигматропных перегруппировках ряда других углерод-центрированных групп (алкильных, арильных и аллильных), а также водорода в циклобутенильном кольце, энергетические барьеры которых были оценены выше, чем 15–25 ккал/моль [53, 107], в то же время миграции анионной трихлоралюминиевой группы (**4**, $M = AlCl_3^-$) в перметилированном σ -комплексе циклобутадиена происходят достаточно быстро ($\Delta G_{25}^\ddagger < 25$ ккал/моль) [105]. В отличие от перегруппировок циклобутенильных катионов с углерод-центрированными, мигрантами, этот динамический процесс включает последовательные 1,2-сдвиги группы $AlCl_3^-$.

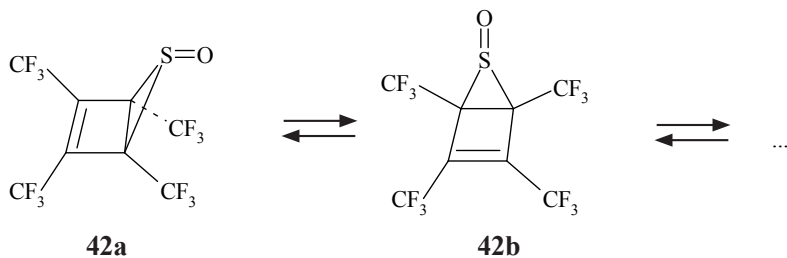
Образование изомеров 2-азапирилиевых солей в реакции σ -комплексов ди-, трихлорэтилен- и тетраалкилциклобутадиенилдиалюминий гексабромидом с нитрозилхлоридом [108] послужило основанием для рассмотрения σ, π -механизма перегруппировки нитрозоциклобутенильных катионов **4** ($M = NO$). Как показали полуэмпирические [109] и *ab initio* [110] расчеты, промежуточный пирамидальный катион с η^4 -координированной нитрозо- группой соответствует локальному минимуму на ППЭ $C_4H_4NO^+$. Однако энергетически предпочтительны другие пути реакции, которые включают структуры типа N,O-замещенного бензола Дьюара и бульвалена в качестве интермедиатов [105, 109].

Как указано в разд. III.5, круговые перегруппировки в четырехчленном кольце в нейтральных молекулах происходят по $(\eta^2-\eta^3)$ - механизму, соответствующему 1,3-сигматропному сдвигу. Один из ранних и наиболее изученных примеров термической перегруппировки этого типа – трансформация изомеров бициклопентена **41** [111]. Эта перегруппировка высокостереоселективна и происходит в соответствии

с правилами Вудворда-Хоффманна с инверсией стереохимической конфигурации мигрирующего циклопропильного атома углерода.

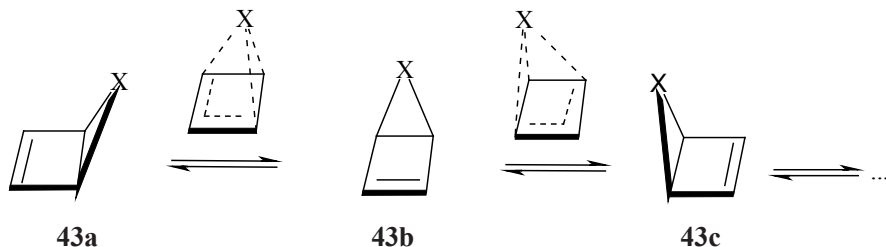


В отличие от перегруппировки бициклопентенов **41**, аналогичная вырожденная перегруппировка *экзо*-оксида тетра(три)фторметильного производного Дьюаровского тиофена **42** [112] протекает с очень высокой скоростью даже при низких температурах раствора: $\Delta G^\ddagger_{-124} = 6.8$ ккал/моль.



Возможность динамического поведения исходного производного Дьюаровского тиофена – единственного известного к настоящему времени бициклического изомера ароматических пятичленных гетероциклов – не была изучена. Однако недавние *ab initio* (MP2/6-31G**) и B3LYP/6-31G** расчеты [113] свидетельствуют о том, что 1,3-сигма-тропные смещения атомов кислорода и халькогенов по периметру че-

тырехчленного кольца в метастабильных изомерах Дьюаровских фурана, тиюфена, селенофена и теллуофена **43** (X = O, S, Se, Te) могут осуществляться с энергетическими барьерами, отвечающими условиям уравнения (1).



Результаты расчетов приведены в табл. 4 и на рис. 4.

Таблица 4

Относительная устойчивость (ΔE) (по отношению к ароматической структуре) и энергетические барьеры ($\Delta E^\ddagger$) прогнучной перегруппировки Дьюаровских изомеров пятичленных гетероциклов **43, ккал/моль [113]**

X	ΔE		$\Delta E^\ddagger$	
	MP2/6-31G**	B3LYP/6-31G**	MP2/6-31G**	B3LYP/6-31G**
O	66.6	67.8	23.2	16.1
S	57.2	57.2	26.4	16.0
Se	50.8	52.0	21.7	13.9
Te	50.0 ^a	50.3 ^a	21.2 ^a	10.2 ^a

^a Для соединений теллура использовался базис орбиталей LanL/2DZ.

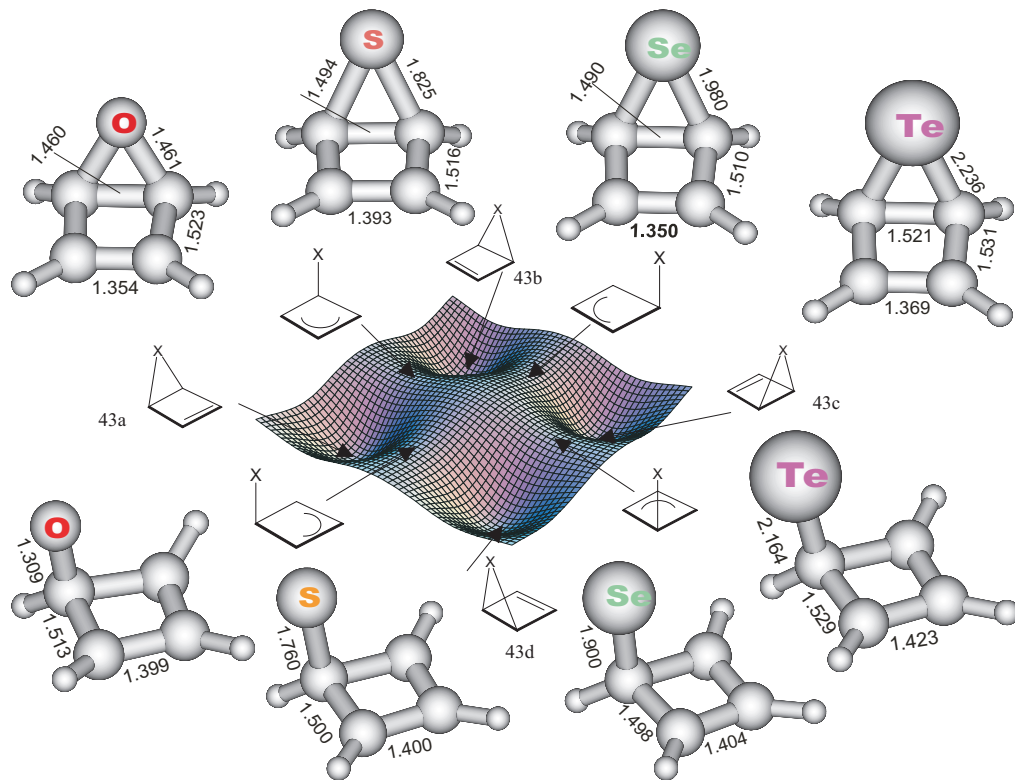


Рис. 4. Топология ППЭ для 1,3-сигматропных перегруппировок Дьюаровских изомеров фурана, тиюфена, селенофена и теллуофена по данным *ab initio* (MP2/6-31G**) расчетов [113] и геометрия исходных (вверху) и переходных (внизу) структур

Литература

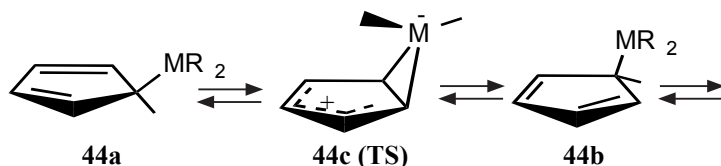
103. S. Sieber, P. R. Schleyer, A. H. Otto, J. Gauss, F. Reichel, D. Cremer. *J. Phys. Org. Chem.*, **6**, 445 (1993).
104. R. Notario, J. Elguero. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1543 (1995).
105. H. Hogeveen, P. B. J. Dressen. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1193 (1978).
106. В. А. Коптюг, И. А. Шляйдер, И. С. Исаев. *Журн. орг. химии*, **7**, 852 (1971).
107. С. А. Осадчий, В. А. Дробыш, М. М. Шакиров, В. А. Маматюк, В. Г. Шубин. *Журн. орг. химии*, **24**, 267 (1988).
108. Q. B. Broxterman, H. Hogeveen, F. Kingma, F. van Bolhuis. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5722 (1985).
109. В. И. Минкин, И. А. Юдильевич, Р. М. Миняев. *Журн. орг. химии*, **23**, 717 (1987).
110. M. N. Glukhovtsev, P. R. Schleyer, V. I. Minkin. *Chem. Phys. Lett.*, **205**, 529 (1993).
111. F.-G. Klärner, F. Adamsky. *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **18**, 674 (1979).
112. J. A. Ross, R. P. Seidess, D. M. Zemal. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4325 (1976).
113. Minkin V. I., Dorogan I. V. *Mendeleev Commun.*, (2003).

**VI. КРУГОВЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ
МИГРАНТОВ ГЛАВНЫХ ГРУПП В КОЛЬЦЕ
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА**

Циклопентадиен и его производные – наиболее важная группа лигандов в химии координационных соединений. Поэтому их строение и флуктуирующее поведение, вызванное круговыми перегруппировками, исследовано особенно подробно. В данном разделе мы рассмотрим эти перегруппировки, классифицируя их согласно положению мигрирующего центра в Периодической системе.

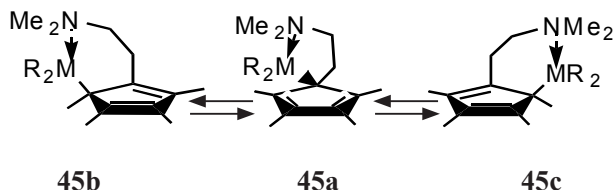
1. Мигранты главной группы 13

Круговые перегруппировки групп BR_2 , AlR_2 , GaR_2 и InR_2 , где $R = Alk, F, Cl, Br$ или J , в незамещенном или перметилированном циклопентадиеновом кольце происходят достаточно быстро ($\Delta G^\ddagger \leq 20$ ккал/моль), так что при обычных температурах наблюдаются полностью усредненные спектры 1H или ^{13}C ЯМР соединений **44** [16, 20, 26]. Хотя прямые экспериментальные свидетельства механизма перегруппировок отсутствуют, не вызывает больших сомнений то, что каждая стадия представлена 1,2-сдвигом ([1,5]-сигматропным сдвигом) мигрирующей группы. Это заключение поддержано MNDO расчетами [114].



Электронодонорные группы R при мигрирующем центре существенно понижают скорость перегруппировок, в результате чего энергетические барьеры ($\Delta G^\ddagger_{25}$) миграций групп $B(NMe_2)_2$, $B(OMe)_2$ и $B(SEt)_2$ в пентаметилциклопентадиенильном кольце становятся измеримыми в шкале времени ЯМР и составляют 17.2, 14.4 и 10.2 ккал/моль соответственно [115]. В пентаметилциклопентадиенилборанах, в которых атом бора имеет координацию с молекулой пиридина, чья свободная электронная пара на азоте заполняет свободную *p*-орбиталь бора, перегруппировка полностью замедляется ($\Delta G^\ddagger_{25} > 25$ ккал/моль).

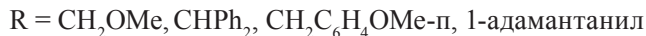
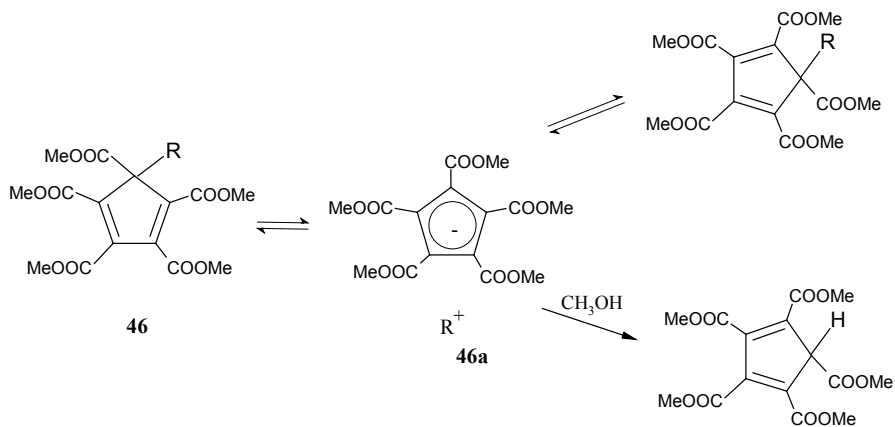
Недавно сообщено об интересной перегруппировке ряда алюминиевых, галлиевых и индиевых производных 1-диметиламиноэтил-2,3,4,5-тетрамethylциклопентадиена **45** [116]. В спектрах 1H и ^{13}C ЯМР **45** четыре метильные группы проявлялись в виде двух синглетов в соотношении 1 : 1, причем вид спектра не изменялся с изменением температуры. Длина цепи внутримолекулярно координированного диметиламиноэтильного заместителя ограничивает диапазон сдвигов элемент-центрированных мигрантов главной группы 13 только к соседним углеродным положениям. Динамическое поведение поэтому определено перегруппировками между изомерами **45a–c**, что позволило авторам сравнить этот механизм с движением дворника, очищающего ветровое стекло автомобиля.



M = Al (R = H, Me, Et, Cl, Br, I); M = Ga (R = Cl); M = In (R = Cl)

2. Мигранты главной группы 14

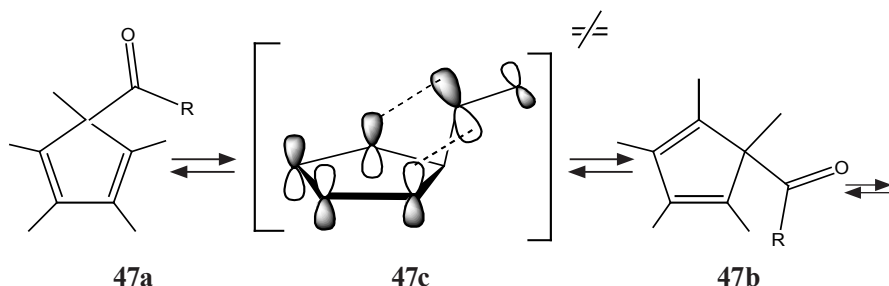
1,2-Алкильные сдвиги в циклопентадиенильном кольце можно наблюдать при температурах выше 300 °С, что соответствует свободным энергиям активации более 40 ккал/моль [18]. Согласно наиболее точным данным, полученным для перегруппировки гексаметилциклопентадиена, содержащего одну пердеитерированную метильную группу, барьер миграции группы CH_3 или CD_3 равен 43.1 ккал/моль [117]. В 5-нитробензил-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиене миграции *n*-нитробензильной группы требуют преодоления энергетического барьера приблизительно 30 ккал/моль [118], что приближается к требованиям уравнения (1) для флуктуирующих молекул.



Было высказано предположение [119], что в полярных растворителях круговые перегруппировки производных 5-R-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена **46**, где R – функционализованная алкильная группа, могут регулироваться механизмом ионизации-рекомбинации, включающим гетеролиз связи $\text{Csp}^3\text{--C}_{\text{sp}}$. Действительно, было обнаружено, что в метанольном растворе соединения **46** диссоциируют, образуя сольватные ионные пары **46a**. Возможно, что коллапс ионных пар в то-

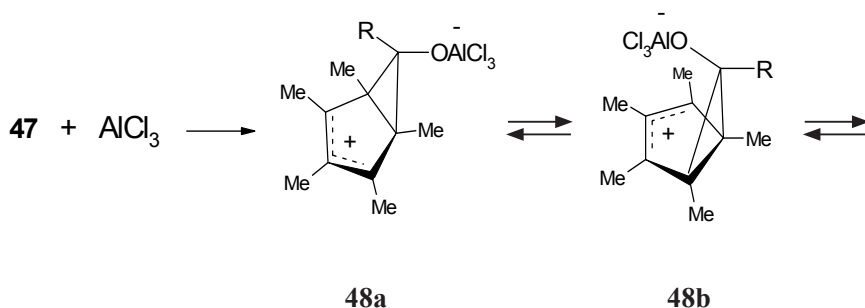
померы **46** (вырожденная круговая перегруппировка) может конкурировать с необратимой реакцией с растворителем.

Csp^2 -центрированные группы обладают более высокой миграционной способностью в пятичленном кольце, чем Csp^3 -центрированные группы. Энергетический барьер для 1,2-сдвига фенильной группы в 5-дейтерометил-5-фенил-1,2,3,4-тетраметилциклопентадиене $\Delta G_{25}^\ddagger = 37.8$ ккал/моль [120]. Термические перегруппировки ряда 5-замещенных пентаметоксикарбонилциклопентадиенов [121, 122] происходят путем последовательных 1,2-сдвигов метоксикарбонильной группы, причем энергетический барьер этой миграции лишь несколько больше, чем 25 ккал/моль. Значительно более быстрая миграция формильной группы в 5-формил-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиене **47** происходит при комнатной температуре (25 °C) с частотой 90 с^{-1} , т. е. с энергетическим барьером всего 14.8 ккал/моль [123]. Перегруппировка облегчена благоприятным вторичным орбитальным взаимодействием, включающим π -ВЗМО циклопентадиенового фрагмента и π^* -НСМО карбонильной группы в структуре переходного состояния **47с**. Полуэмпирические MINDO/3 расчеты [124] подтвердили важность орбитального взаимодействия этого типа для стабилизации структуры переходного состояния **47с**.

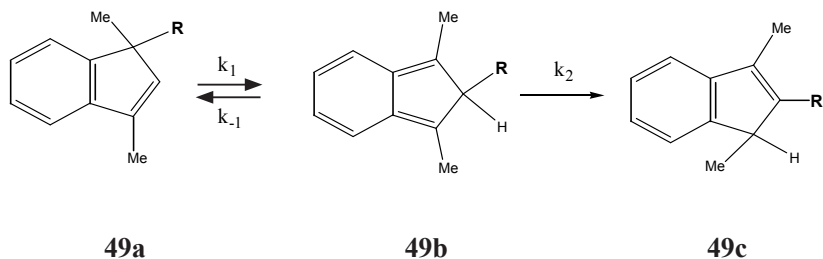


В то время как формильная группа в **47** претерпевает быстрые круговые перегруппировки в пятичленном кольце, другие 5-ацильные и 5-ароильные производные 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиена являются структурно жесткими соединениями. Для понижения энергии

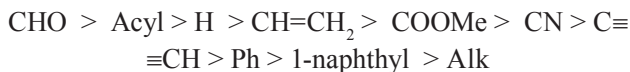
тического барьера миграций этих групп требуется введение в ацильный фрагмент мощных электроноакцепторных заместителей типа три-фторметильной или трихлорметильной групп. Энергетические барьеры ($\Delta G^\ddagger_{25}$) смещений этих групп по кольцу пентаметилциклопентадиена составили 20.6 (гексахлорбутadiен) и 25.4 (ДМФА-d₇) ккал/моль соответственно [125]. Другой, и более эффективный, путь для ускорения миграций ацильной группы – координация ацильного кислорода кислотой Льюиса [126]. При образовании комплекса с AlCl_3 соединения **47** образуют бициклические цвиттерионы **48**, которые подвергаются круговой перегруппировке в результате серии 1,3-сдвигов циклопропанового остатка (η^2 - η^3 -механизм). Энергетические барьеры этой перегруппировки зависят от способности заместителя R в **48** стабилизировать положительный заряд и изменяются от приблизительно 5 ккал/моль ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$) до 10.9 ккал/моль ($\text{R} = \text{Me}$) и далее до 18.2 ккал/моль ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OEt}$) [126].



Аннелирование бензольного ядра к циклопентадиену приводит к увеличению энергетических барьеров 1,2-сдвигов углерод-центрированных групп на 9–11 ккал/моль, так что термические перегруппировки в производных индена не укладываются в шкалу времени метода ЯМР. Д. Джонс и др. [127–129] использовали оптически активные 1,3-диметилинды **49**, чтобы изучить миграционную способность различных Csp^3 -, Csp^2 - и Csp -центрированных групп.



В тех случаях, когда миграция групп R медленнее, чем водорода в интермедиате 2H-индена **49b** ($k_2 > k_{-1}$), скорость образования **49c** служит мерой миграционной способности этой группы. Когда группа R мигрирует быстрее, чем атом водорода в **49b** ($k_{-1} > k_2$), как это имеет место для R = CHO, Aryl, величина k_1 оценивается по данным о скорости рацемизации оптически активных инденов. Оцененная таким образом миграционная способность групп R понижается в следующем порядке [127–129].



Тенденция к повышению миграционной способности групп, которые образованы более тяжелыми элементами в пределах той же самой группы Периодической системы, иллюстрируется значительным ускорением перегруппировок групп SiR_3 , GeR_3 , SnR_3 и PbR_3 по сравнению с алкильными группами. Даже первое качественное изучение спектров ^1H ЯМР 5-триметилсилилциклопентадиена [42] обнаружило высокое флуктуирующее поведение этого соединения. В дальнейших исследованиях было показано, что энергетические барьеры круговых перегруппировок триметилсилильной группы по кольцу циклопентадиена характеризуются значениями в области примерно 15 ккал/моль, которая наиболее удобна для исследования кинетики и пермутационных механизмов при помощи метода динамического ЯМР. В силу этого перегруппировки силлилциклопентадиенов привлекли к себе особое

внимание на ранних стадиях изучения круговых перегруппировок, что нашло отражение в обзорах [15–17, 19, 20]. Обычно олово- и свинецсодержащие мигранты подвергаются 1,2-сдвигам в пятичленном кольце различных циклопентадиенов с очень высокими скоростями, непосредственно не измеряемыми при помощи стандартных методов ^1H или ^{13}C ЯМР спектроскопии [130–132]. Данные по величинам энергетических барьеров 1,2-сдвигов элемент-центрированных заместителей главной группы 14 даны в табл. 5.

Таблица 5

**Энергетические барьеры 1,2-сдвигов Si-, Ge- и Sn-центрированных групп (М)
в производных циклопентадиена $\text{C}_5\text{R}_5\text{M}$**

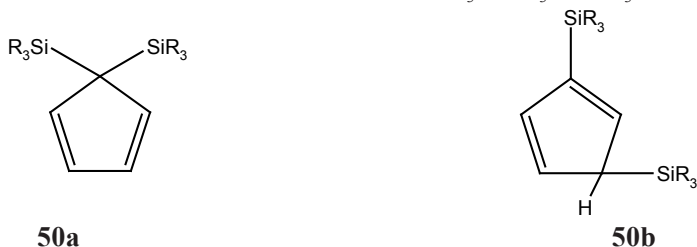
М	Р	ΔG_{27}° ккал/моль	Литература
SiH_3	H	13.6	133
SiH_2Cl	H	12.9	133
SiHCl_2	H	13.5	133
SiMe_3	H	15.2	20
SiMe_2Cl	H	15.5	20
SiMeCl_2	H	15.9	20
SiCl_3	H	16.3	20
SiMe_3	Me	15.3 ^a	134
SiCl_3	Me	13.1 ^a	134
GeMe_3	H	13.9	135
GeMe_3	Me	< 11	136
GeCl_3	Me	11.9	136
SnCl_3	H	7.5	135

^a Энергия активации E_a .

В отличие от перегруппировок цикlopentadiенов с мигрантами—производными элементов главной группы 13, на величины барьеров перегруппировок цикlopentadiенилсиланов, -германов и -станнанов слабо влияют заместители, соединенные с центральным атомом. Это объясняется отсутствием низколежащей вакантной *p*-орбитали в sp^3 -гибридизованных центральных атомов групп SiR_3 и GeR_3 (структура переходного состояния **10a**), которая играет важную роль в стабилизации структур переходных состояний для мигрантов группы 13.

Механизм перегруппировок η^1 -инденильных производных элементов главных групп анализировался в обзоре [137], посвященном аспектам реакционной способности этих соединений, а также инденильных производных переходных металлов и использованию их в качестве предшественников хиральных металлоценовых катализаторов. Показана общность выводов о том, что смещения Si-, Ge-, Sn-, Pb-центрированных мигрантов происходят как 1,5-сигматропные сдвиги с включением короткоживущих изоинденовых интермедиатов.

Перегруппировки производных цикlopentadiена, содержащих две или три группы SiR_3 в кольце, были подробно изучены Ю. А. Устыньюком и его сотрудниками [44] и другими авторами [26]. Для ди- (SiR_3) -циклопентадиенов, не содержащих никаких других заместителей в кольце, равновесная смесь может содержать до семи изомеров, которые образуются посредством 1,2-сдвигов водорода и групп SiR_3 в кольце. Однако обычно наблюдаются только два изомера, **50a** и **50b**, образованные путем последовательных 1,2-сдвигов групп SiR_3 , причем первый является доминирующим. Повышенная стабильность **50a** обусловлена эффектом гиперконъюгационной π -ароматичности 5,5-дизамещенных цикlopentadiенов с электроположительными группами типа SiR_3 , GeR_3 и SnR_3 [138].



Литература

114. W. W. Schoeller. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2233 (1984).
115. P. Jutzi, A. Seufert. *Chem. Ber.*, **112**, 2481 (1979).
116. P. Jutzi, J. Duhlhaus, B. Neumann, H.-G. Stammler. *Organometallics*, **15**, 747 (1996).
117. Г. И. Бородин, Е. Р. Сушарин, В. Г. Шубин. *Журн. орг. химии*, **19**, 1004 (1983).
118. И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, А. В. Кисин, И. С. Никишина, О. И. Михайлова, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **38**, 1502 (2002).
119. E. A. Jefferson, J. Warkentin. *J. Org. Chem.*, **59**, 463 (1994).
120. Г. И. Бородин, Е. Р. Сушарин, М. М. Шакиров, В. Г. Шубин. *Журн. орг. химии*, (1985) **21**, 451.
121. R. W. Hoffmann, P. Schmidt, J. Backes. *Chem. Ber.*, **109**, 1918 (1976).
122. R. W. Hoffmann, J. Backes. *Chem. Ber.*, **109**, 1928 (1976).
123. R. J. Bushby, D. W. Jones. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 688 (1979).
124. В. И. Минкин, Р. М. Миняев, И. А. Юдилевич, М. Е. Клецкий. *Журн. орг. химии*, **24**, 2241 (1988).
125. И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, Ю. А. Устынюк, Л. П. Олехнович, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **20**, 2626 (1984).
126. R. F. Childs, M. Zeya. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6418 (1974).
127. D. J. Field, D. W. Jones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 714 (1980).
128. M. J. Collet, D. W. Jones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 1471 (1986).
129. D. W. Jones, R. J. Marmon. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 681 (1993).
130. Yu. N. Luzikov, N. M. Sergeyev, Yu. A. Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **65**, 303 (1974).
131. C. Gaffney, A. G. Harrison. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2055 (1982).
132. C. Janiak, M. Schwichtenberg, F. E. Hahn. *J. Organomet. Chem.*, **365**, 37 (1989).
133. A. Bonny, S. R. Stobbard. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 224 (1980).
134. P. Jutzi, H. Saleske, D. Buhl, H. Grohe. *J. Organomet. Chem.*, **252**, 29 (1983).
135. Yu. N. Luzikov, N. M. Sergeyev, Yu. A. Ustynyuk. *J. Organomet. Chem.*, **65**, 303 (1974).

136. V. S. Shriro, Yu. A. Strelenko, Yu. A. Ustynyuk, N. N. Zemlyansky, K.A.Kocheshkov. *J. Organomet. Chem.*, **117**, 321 (1976).

137. M. Stradiotto, M. J. McGlinchey. *Coord. Chem. Rev.*, **219–221**, 311 (2001).

138. L. Nyalaszi, P. R. Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6872 (1999).

Вопросы для самостоятельной работы

1. По какому механизму и с какими кинетическими и активационными параметрами протекают круговые перегруппировки групп BR_2 , AlR_2 , GaR_2 и InR_2 , где $R = Alk, F, Cl, Br$ или I , в незамещенном или перметилированном цикlopentadiеновом кольце?

2. С какими активационными параметрами протекают 1,2-алкильные сдвиги в системе цикlopentadiена? Каким образом удастся понизить высоту энергетического барьера сдвигов алкильных заместителей по цикlopentadiеновому кольцу?

3. По какому механизму и с какими кинетическими и активационными параметрами протекает миграция *n*-нитробензильной группы по периметру метилтетраметоксикарбонилциклопентадиенового кольца?

4 Охарактеризуйте вырожденные миграции фенильной группы в системе пентаметилциклопентадиена и невырожденные сдвиги арильных заместителей в 1,2,3,4,5-пентаарил-1,3-циклопентадиен-5-олах.

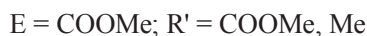
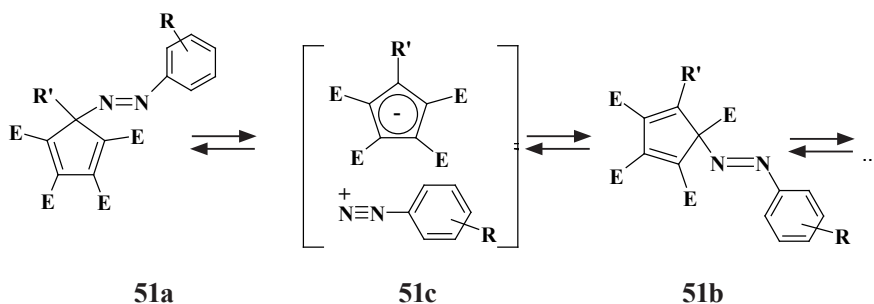
5. По какому механизму протекают сдвиги метоксикарбонильной группы в производных пентаметоксикарбонилциклопентадиена и быстрые, обратимые миграции формильной и трифтор(трихлор)ацильной групп в системе 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиена? Какие кинетические и активационные параметры характеризуют данные процессы?

3. Мигранты главной группы 15

3.1. Азот-центрированные мигранты

3.1.1. Механизм ионизации-рекомбинации

Первым примером круговых перегруппировок N-центрированных мигрантов в пятичленном кольце являются перегруппировки арилазоциклопентадиенов **51**, осуществляющиеся по механизму ионизации-рекомбинации [38, 39].



Дизайн этих перегруппировок базируется на стратегии, противоположной используемой для производных циклопропена (разд. III.1 и IV.1). Было показано, что существует достаточно тонкий баланс в относительной устойчивости ковалентных **51a**, **51b** и ионного **51c** изомеров арилазоциклопентадиенов. Чтобы стабилизировать промежуточную ионную пару **51c**, следует дополнительно делокализовать отрицательный заряд ароматического цикlopentadiенидного аниона за счет введения π -акцепторных заместителей. Так, различные арилазопентаметилциклопентадиены **51** ($R' = E = \text{Me}$) не подвергаются гетеролитическому разрыву связи $\text{C}_{\text{cp}}-\text{N}$ в термических условиях и перегруппировываются в результате миграции арилазогрупп к соседней метильной группе [139]. В то же время электронодонорные заместители в арилазогруппе избыточно стабилизируют ионную пару **51c**, которая становится

Длины связи даны в ангстремах

72

Таблица 6

Кинетика миграций арилазогрупп в 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенах 51a (R' = COOMe) в растворе бензонитрила [38, 39]

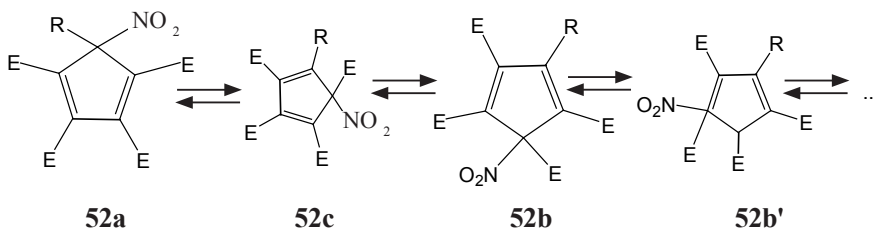
R	$k_{25}, \text{с}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, \text{ккал/моль}$	$\Delta S^\ddagger, \text{э.е.}$	$\Delta G^\ddagger_{25}, \text{ккал/моль}$
4'-NO ₂	$9 \cdot 10^2$	11.1 ± 0.8	-7.7 ± 1.2	13.4
2'-NO ₂	$6.3 \cdot 10^2$	13.3 ± 0.7	-0.9 ± 1.0	13.6
2'-I, 4'-NO ₂	$6.3 \cdot 10^2$	14.2 ± 0.6	-1.3 ± 1.1	13.6
2'-Cl, 4'-NO ₂	$5.4 \cdot 10^2$	11.3 ± 0.5	-8.2 ± 1.0	13.7
2'-Br, 4'-NO ₂	$4.6 \cdot 10^2$	11.7 ± 0.6	-7.0 ± 1.1	13.8
2',4'-(NO ₂) ₂	$1.0 \cdot 10^2$	9.9 ± 0.5	-16.1 ± 1.0	14.7
2',6'-(NO ₂) ₂	$7.2 \cdot 10^1$	11.5 ± 0.7	-11.4 ± 1.3	14.9
2',4',6'-(NO ₂) ₃	7.8	11.4 ± 0.7	-15.4 ± 1.3	16.0

Концентрационная зависимость указанных параметров в диапазоне 0.03–0.3 моль/л в растворах ацетонитрила отсутствует, что характеризует внутримолекулярную природу перегруппировки. Нагревание растворов арилазопентаметоксикарбонилциклопентадиенов приводит к элиминированию азота и последующим перегруппировкам образующихся арилпентаметоксикарбонилциклопентадиенов, обусловленным 1,2-сдвигами метоксикарбонильной группы по периметру пятичленного кольца [121, 122, 140].

3.1.2. 1,2-Сдвиги

Механизм 1,2-сдвига ([1,5]-сигматропного сдвига) по периметру циклопентадиенильного кольца реализуется в случае медленной вырожденной круговой перегруппировки 5-нитро-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиена ($\Delta G^\ddagger_{172} = 25.1$ ккал/моль, ДМСО)^[41], 5-нитро-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена ($\Delta G^\ddagger_{25} = 24$ ккал/моль, хлорбензол) и в невырожденных перегруппировках 5-нитро-5-алкил(бензил)-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиенов **52a** [142]. Последние соединения были получены при нитровании соответствующих циклопентадиенов (уксусный ангидрид, 50 °С) вместе с их изомерами **52b** приблизительно в соот-

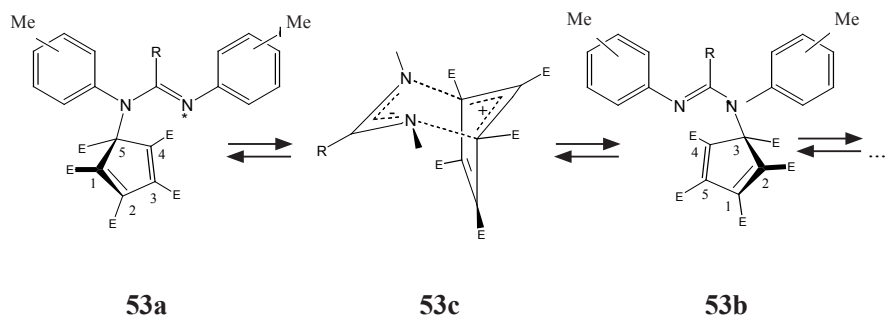
ношении 1 : 1 и разделены хроматографически. По кинетике установления равновесия этих двух изомеров, которое включает два последовательных 1,2-сдвига нитрогруппы с промежуточным образованием изомера **52c** (не наблюдаемого в спектрах ^1H ЯМР из-за его низкой равновесной концентрации), были определены энергетические барьеры 1,2-сдвигов нитрогруппы ($\Delta G_{25}^\ddagger = 24.0\text{--}26.6$ ккал/моль).



Попытки получить производные нитрозоциклопентадиена были пока безуспешными. Теоретическое моделирование перегруппировки этого соединения было предпринято с использованием полуэмпирических MINDO/3 расчетов [143]. Интересным результатом этих расчетов является обнаружение двух энергетически почти эквивалентных структур переходных состояний, соответствующих 1,2- и 1,3-сдвигам нитрозо группы. Сравнительно высокая устойчивость последней объясняется ее соответствием правилам электронного счета стабилизации пирамидальных структур этого типа [30, 31].

3.1.3. [3,3]-Сигматропные сдвиги

Быстрые вырожденные перегруппировки, обусловленные последовательными [3,3]-сигматропными сдвигами амидинильных групп, претерпевают N-(1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенил)-N,N'-диариламины **53**, полученные реакцией N,N'-диариламинов с **52** ($\text{R} = \text{COOMe}$) [144, 145].



То, что перегруппировка происходит через последовательные 3,3-, а не 1,2-сдвиги амидинильных групп, подтверждается одновременным усреднением сигналов метильных групп в спектрах ^1H ЯМР в арильных и метоксильных фрагментах **53** при повышении температуры их растворов в гексахлорбутадиене. Кинетические параметры перегруппировки (табл. 7), рассчитанные на основе анализа полной формы линии обеих групп индикаторных сигналов, совпадают.

Таблица 7

Кинетические и активационные параметры для круговых перегруппировок амидинилциклопентадиенов **53 (растворитель – гексахлорбутадиен) [145]**

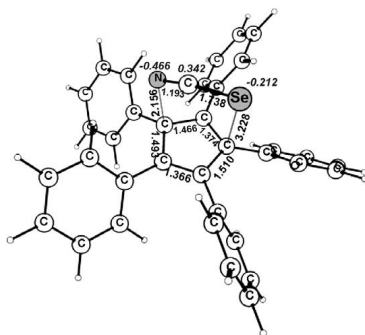
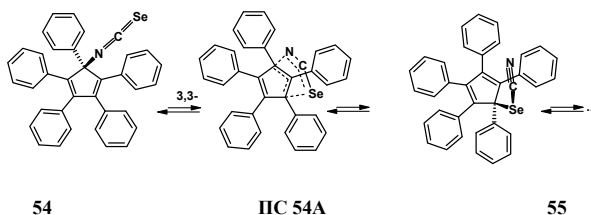
Соединение 53	$k_{90^\circ}, \text{с}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, \text{ккал/моль}$	$\Delta S^\ddagger, \text{э.е.}$	$\Delta G^\ddagger_{90^\circ}, \text{ккал/моль}$
R = Ph, <i>n</i> -Me	0.17	22.5 ± 0.4	-1.5 ± 0.5	22.7
R = 1-Нафтил, <i>n</i> -Me	3.9	15.1 ± 0.3	-14.7 ± 0.3	20.4
R = 1-Нафтил, <i>m</i> -Me	2.0	15.7 ± 0.4	-14.3 ± 0.9	20.9

Квантовомеханические расчеты (разд. III.8) представляют дополнительные доказательства в пользу механизма [3,3]-сигматропных сдвигов (перегруппировка гетеро-Коупа) для флуктуирующего поведения амидинилциклопентадиенов.

Примером невырожденной круговой перегруппировки в системе циклопентадиена, происходящей по механизму [3,3]-сигматропных сдвигов,

является термическая перегруппировка 5-(1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиенил)изоселеноцианата **54** [146]. Это соединение существует в растворе в равновесии с изомерным селеноцианатом **55** (в соотношениях 3 : 2 в CDCl_3 и 2 : 3 – в толуоле- D_8). Если изотиоцианатопроизводное пентафенилциклопентадиена не проявляет флуктуирующего поведения в растворе (так же, как и 5-(1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенил)изотиоцианат [147]), то равновесная смесь его селеноаналогов **54** и **55** обнаруживает температурную зависимость спектров ^1H и ^{13}C ЯМР. Это указывает на параллельное протекание двух различных круговых перегруппировок. Более быстрая вызвана 1,2-сдвигами селеноцианатогруппы по периметру пятичленного кольца (разд. VI.4.3), а более медленная ($\Delta G^\ddagger_{135} = 22$ ккал/моль) связана со взаимным превращением изомеров через серию последовательных [3,3]-сигматропных сдвигов, затрагивающих все кольцевые углеродные центры.

Рассчитанная методом DFT B3LYP/6-31G(d,p) структура переходного состояния ПС 54А [3,3]-сигматропных сдвигов в изоселеноцианате **54** приведена ниже.



3.2. Фосфор-центрированные мигранты

В незамещенном циклопентадиеновом кольце смещения фосфор-центрированных групп и водорода происходят с близкими скоростями, хотя в большинстве случаев скорости 1,2-сдвигов для Р-мигрантов выше, чем для водорода [26, 148]. Для оценки мигрирующей способности фосфор-центрированных групп прибегают к изучению кинетики круговых перегруппировок соединений, в которых все кольцевые положения в циклопентадиеновом остатке замещены немигрирующими группами. Наиболее важные результаты представлены в табл. 8.

Таблица 8

Энергетические барьеры (E_a) 1,2-сдвигов фосфор-центрированных групп М в 5-М-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенах C_5Me_5M (толуол- d_8) [149]

М	E_a , ккал/моль
$P=C(SiMe_3)_2$	< 8
PH_2	31.3 ± 1.8
PMe_2	23.0 ± 0.5
$PMeCl$	16.4 ± 1.1
$P(t-Bu)Cl$	21.3 ± 1.5
PPh_2	24.3 ± 1.5
PF_2	16.7 ± 0.7
PCl_2	12.0 ± 1.6
PBr_2	5.2 ± 3.1
$P(CN)_2$	16.4 ± 0.3
$P(OMe)_2$	21.2 ± 0.4
$P(SMe)_2$	17.5 ± 1.3
PMe_3^+	> 35
$PR_2Cr(CO)_5$	> 35

Соединения, в которых фосфор имеет координационное число 2, характеризуется высокой степенью флуциональности, тогда как соединения с фосфором, имеющим координационное число 4, являются структурно жесткими молекулами. Миграционная способность P(III)-центрированных групп резко увеличивается с увеличением электроотрицательности лигандов, присоединенных к фосфору [149]. Эти тенденции можно объяснить при учете стабилизирующего взаимодействия между орбиталями неподеленной электронной пары на P(III)-центре и НСМО циклопентадиенового фрагмента: электроотрицательные лиганды понижают энергетический уровень орбитали неподеленной пары и, таким образом, сужают энергетическую щель между этими орбиталями. Согласно данным расчетов по методу MNDO [150], 1,2-сдвиги P(III)-центрированных мигрантов могут происходить либо с сохранением, либо с инверсией конфигурации у атома фосфора в зависимости от типа присоединенных лигандов. Было предсказано, что электроположительные лиганды способствуют инверсии, а электроотрицательные лиганды – сохранению конфигурации при мигрирующем центре. Тенденция к сохранению конфигурации увеличивается в последовательности $P < As < Sb$.

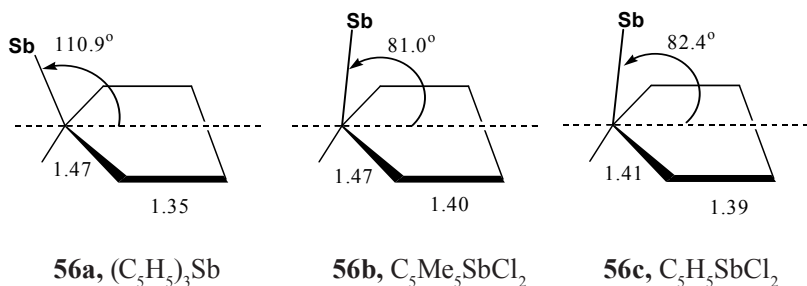
3.3. Мышьяк- и сурьма-центрированные мигранты

Подобные тенденции во влиянии лигандов, присоединенных к центральному элементу группы 15, на его миграционную способность были обнаружены также для циклопентадиеновых соединений мышьяка и сурьмы. 1,2-Сдвиги группы $AsMe_2$ в $C_5H_5AsMe_2$ требуют преодоления энергетического барьера (E_a) в 15.0 ккал/моль, а сдвиги группы $AsCl_2$ в $C_5H_5AsCl_2$ – барьеров менее 7 ккал/моль. Тенденция к значительному возрастанию миграционной способности групп, образованных более тяжелыми элементами, ясно проявляется при переходе от P- к As- и Sb-центрированным мигрантам. Энергии активации для круговых перегруппировок диметил(1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенил)фосфана, -арсана и -стибана составляют 23.0, 17.1 и 11.3 ккал/моль соответственно [26].

1,2,3,4,5-Пентаметилциклопентадиенилдигалогенарсаны $C_5Me_5AsHal_2$ ($Hal = F, Cl, Br, I$) характеризуются особенно высокой структурной нежесткостью. Даже при $-90\text{ }^\circ\text{C}$ в их 1H ЯМР спектрах про-

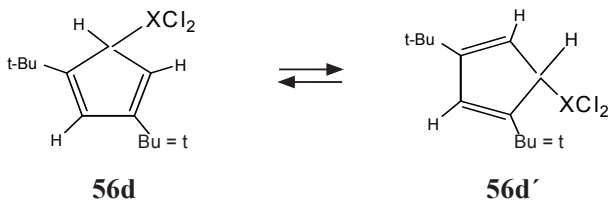
являются только узкие синглетные сигналы метильных протонов. Четвертичные атомы углерода и углеродные атомы метильных групп [151] в спектрах ^{13}C ЯМР также образуют общие синглетные пики, более того, миграцию группы $\text{AsHal}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ в моноамидо-замещенных арсанах вообще не удается «заморозить» в шкале времени ЯМР [152].

Высокие частоты 1,2-сдвигов тяжелых мигрантов группы 15 связывают с благоприятными условиями для взаимодействия π -орбиталей центрального атома и циклопентадиенильного фрагмента [152, 153]. При сравнении структур [153] трех флуктуирующих стибанов, для которых можно ожидать увеличения жесткости при переходе от **56a** к **56c**, наблюдается постепенный переход от $\eta^1(\sigma)$ - к $\eta^3(\pi)$ - типу связывания. В **56c** длины связей C–C в пятичленном кольце выровнены, что указывает на увеличение степени ионности соединения с образованием симметричного циклопентадиенидного аниона. Последовательность структур **56a–56c** отображает часть пути реакции 1,2-сдвига тяжелых мигрантов группы 15 в циклопентадиеновых системах.



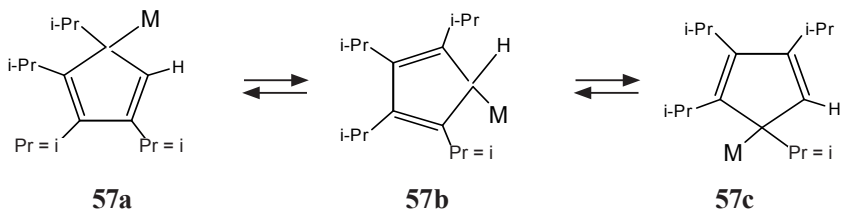
Объемные заместители в циклопентадиенильном кольце влияют как на относительную устойчивость изомеров, возникающих в ходе круговых перегруппировок, так и на энергетические барьеры 1,2-сдвигов мигрирующих групп $\text{M} = \text{XR}_2$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$). Так, ди-трет-бутилциклопентадиенильные производные арсанов и стибанов **56d** существуют главным образом в форме изомеров с заместителем M в аллильном и двумя трет-бутильными группами в винильных положениях.

Перегруппировки сводятся к перемещениям мигрантов между двумя вицинальными кольцевыми положениями СН [154].



X = As, Sb

Иная динамика наблюдается для 5-М-(1,2,3,5-тетраизопропил)циклопентадиенов **57**, где М = PCl_2 , PBr_2 , AsCl_2 и SbCl_2 [155]. Как следует из анализа спектров ^1H ЯМР, перегруппировки, обусловленные миграциями групп PCl_2 ($E_a = 13.1 \pm 0.3$ ккал/моль) и PBr_2 ($E_a = 13.2 \pm 0.3$ ккал/моль), происходят как 1,2-сдвиги фосфора в пространстве, ограниченном только кольцевыми углеродными атомами, граничащими с кольцевым центром СН, и не затрагивают C^1 и C^2 углеродные атомы.



Литература

139. И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, В. И. Минкин, Ю. А. Устынюк, Л. П. Олехнович. *Журн. орг. химии*, **20**, 207 (1984).
140. И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **23**, 2522 (1987).
141. Г. И. Бородин, Е. Р. Сушарин, М. М. Шакиров, В. Г. Шубин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2797 (1985).

142. И. Е. Михайлов, О. Е. Компан, Ю. Т. Стручков, В. И. Минкин, Г. А. Душенко, А. А. Кленкин, Л. П. Олехнович. *Журн. орг. химии*, **23**, 1029 (1987).
143. В. И. Минкин, И. А. Юдильевич, Р. М. Миняев. *Журн. орг. химии*, **23**, 1387 (1987).
144. И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **23**, 1109 (1987).
145. V. I. Minkin, I. E. Mikhailov, G. A. Dushenko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1181 (1988).
146. Г. А. Душенко, О. И. Михайлова, И. Е. Михайлов, Р. М. Миняев, В. И. Минкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, **8**, 1661 (2009).
147. P. Jutzi, K.-H. Schwartz, A. Mix. *Chem. Ber.*, **123**, 837 (1990).
148. R. T. Paine, R. W. Leight, D. E. Maier. *Inorg. Chem.*, **18**, 368 (1979).
149. P. Jutzi, H. Saleske. *Chem. Ber.*, **117**, 222 (1984).
150. W. W. Schoeller. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.*, **39B**, 1767 (1984).
151. E. A. Avtonomov, K. Megges, S. Wocadlo, J. Lorberth. *J. Organomet. Chem.*, **524**, 253 (1996).
152. E. A. Avtonomov, K. Megges, X. Li, J. Lorberth, S. Wocadlo, W. Massa, K. Harms, A. Churakov, J. A. K. Howard. *J. Organomet. Chem.*, **544**, 79 (1997).
153. R. A. Bartlett, A. Cowley, P. Jutzi, M. M. Olmstead, H.-G. Stammler. *Organometallics*, **11**, 2837 (1992).
154. S. T. Abu-Arabi, P. Jutzi. *J. Organomet. Chem.*, **347**, 307 (1988).
155. Y. Ehleiter, G. Wolmershauser, H. Sitzmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 923 (1996).

Вопросы для самостоятельной работы

1. По какому механизму протекают миграции арилазогрупп в системе пентаметоксикарбонилциклопентадиена? Какие кинетические и активационные параметры характеризуют данный процесс?
2. Как протекает реакция солей арилдiazония с анионом незамещенного циклопентадиена и с серебряной солью 1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонил-1,3-циклопентадиена?

3. Какое строение имеют арилазопроизводные пентаметоксикарбонил-циклопентадиена, согласно данным РСА, ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК-спектроскопии?

4. Как влияют полярность растворителя, электронная природа заместителей в арилазогруппе и цикlopентадиеновом кольце на кинетические и активационные параметры миграции арилазогрупп по периметру пятичленного карбоцикла?

5. Какое строение имеют арилазопроизводные 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиена?

6. По какому механизму и с какими кинетическими и активационными параметрами осуществляются миграции нитрогруппы в системе метилтетраметоксикарбонилциклопентадиена?

7. Как и с какими активационными параметрами протекают миграции нитрогруппы в системах пентаметил- и пентаарилциклопентадиена?

8. Каков механизм сдвигов амидинильных групп по периметру цикlopентадиенового кольца? По какой реакции получают амидинилциклопентадиены?

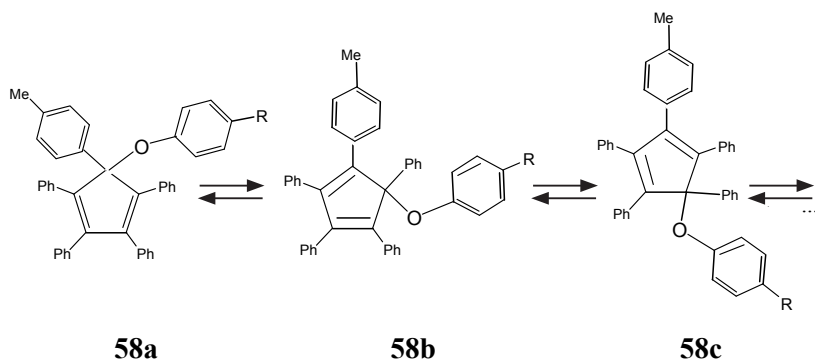
9. Опишите получение изо(тио, селено)цианатопроизводных пентаарилциклопентадиенов, их строение по данным рентгеноструктурного анализа, ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК- и масс-спектроскопии и динамическое поведение.

10. Какие значения имеют энергетические барьеры 1,2-сдвигов фосфор-центрированных групп по периметру пентаметилциклопентадиенового кольца?

4. Мигранты главной группы 16

4.1. Кислород-центрированные мигранты

1,2-Сдвиги кислород-центрированных мигрантов по периметру кольца цикlopентадиена осуществляются слишком медленно, чтобы фиксировать их при помощи динамической спектроскопии ЯМР. Изучение кинетики смещений арилоксигрупп основано на измерении времен жизни индивидуальных изомеров 5-арилокси-1,2,3,4,5-пентаарилциклопентадиенов **58**, для чего необходимо слабое возмущение вырожденности перегруппировки, например, посредством замещения одной из фенильных групп в кольце п-толильной группой [156].



Как видно из данных, собранных в табл. 9, электронодонорные группы облегчают перегруппировку, тогда как электроноакцепторные – приводят к ее замедлению.

Таблица 9

Энергетические барьеры (усредненные для 1,2-OAr сдвигов **58a→**58b** и **58b**→**58c**) перегруппировки изомеров 5-арилокси-5-*n*-толил-1,2,3,4-тетрафенилциклопентадиенов (180 °C, растворитель – дифенилоксид) [156]**

R	NH ₂	OMe	Me	H	Cl	NO ₂
$\Delta G_{180}^\ddagger$, ккал/моль	23.8	24.6	24.8	25.5	26.3	31.6

Эти результаты свидетельствуют в пользу полярного переходного состояния **10с**, предложенного для [1,5]-сигматропных сдвигов в циклопентадиенах; полуэмпирические квантово-механические расчеты перегруппировки **58** также подтверждают наличие положительного заряда в трехчленном кольце η^2 -структуры переходного состояния. Кроме ожидаемой η^2 -структуры, полуэмпирические расчеты указывают на существование второй структуры переходного состояния η^3 -типа для запрещенного по симметрии 1,3-сдвига арилоксигруппы, причем последний на 8–10 ккал/моль менее энергетически благоприятен, чем 1,2-OAr сдвиг.

Круговые перегруппировки, обусловленные [3,3]-сигматропными сдвигами О-центрированных мигрантов, также связаны с довольно высокими энергетическими барьерами, величины которых лежат вне пределов уравнения (1) [157, 158]. Кинетические параметры для перегруппировки ацилоксициклопентадиенов **59** ($R = C_6H_4Me-n$), определенные по скорости установления равновесия изомеров **59a**, **59b** и **59c** (полученных обработкой смеси изомеров бром-п-толилтетрафенилциклопентадиена с серебряными солями карбоновых кислот), происходящего в растворе, приведены в табл. 10.

Таблица 10

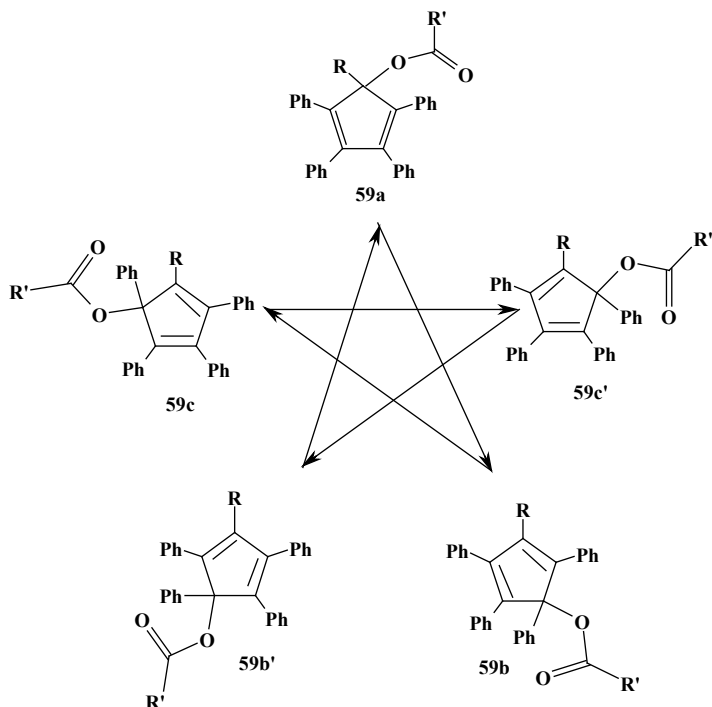
Равновесные соотношения изомеров (130 °С), константы скорости и активационные параметры перегруппировок соединений **59 ($R = C_6H_4Me-n$).**

Растворитель – о-дихлорбензол [157]

R'	59a : 59b : 59c	k_{130°, c^{-1}	$\Delta H^\ddagger$, ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$, э. е.	$\Delta G_{25^\circ}^\ddagger$, ккал/моль
CF ₃	85 : 10 : 5	$1.0 \cdot 10^{-2}$	24.0 ± 0.5	-3.6 ± 0.7	26.6
CCl ₃	85 : 5 : 10	$1.7 \cdot 10^{-3}$	25.9 ± 0.6	-7.4 ± 0.8	28.1
CHCl ₂	75 : 15 : 10	$1.9 \cdot 10^{-4}$	28.7 ± 0.5	-5.0 ± 0.7	30.2
CH ₂ Cl	60 : 20 : 20	$4.4 \cdot 10^{-6}$	31.1 ± 0.7	-6.6 ± 0.9	33.0
CH ₃	55 : 30 : 15	$5.9 \cdot 10^{-7}$	33.6 ± 0.6	-4.1 ± 0.8	34.8

Равновесные соотношения изомеров **59** соответствуют статистическому распределению **59a** : **59b** : **59c** = 1 : 2 : 2. Концентрационная зависимость скорости перегруппировок отсутствует, и парамагнитные промежуточные частицы не зафиксированы в пределах температурного интервала от +25 до +160 °С, что указывает на концертный внутримолекулярный характер реакции. Прохождение перегруппировки согласно схеме [3,3]-сигматропного сдвига, т. е. как последовательности **59a** $\rightleftharpoons$ **59b** $\rightleftharpoons$ **59c** $\rightleftharpoons$ **59c'** $\rightleftharpoons$ **59b' $\rightleftharpoons$ **59a** (схема 7), а не по пути альтернативного [1,5]-сигматропного сдвига **59a** $\rightleftharpoons$ **59c'** $\rightleftharpoons$ **59b** $\rightleftharpoons$ **59b' $\rightleftharpoons$ **59c** $\rightleftharpoons$ **59a**, было доказано при изучении временной зависимости спектров ^1H ЯМР 5-бензил-5-трифторацетокси-1,2,3,4-тетрафенилциклопентадиена **59a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{R}' = \text{CF}_3$) (рис. 6).****

Схема 7



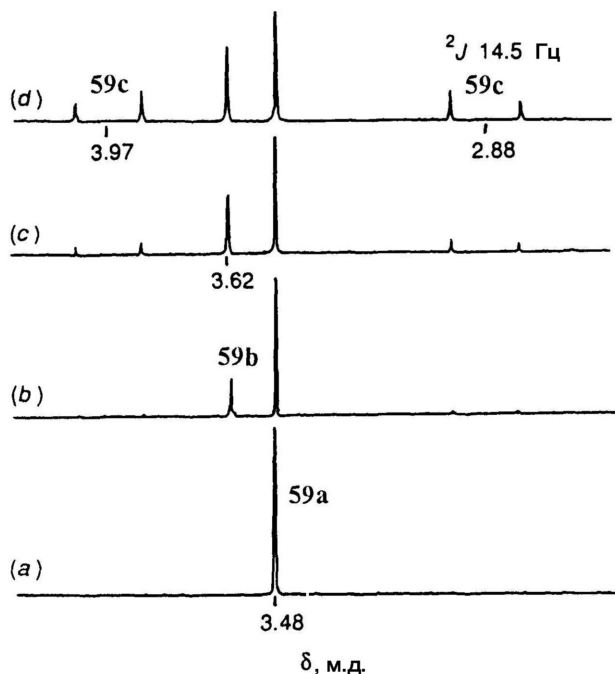


Рис. 6. Временная зависимость спектров ЯМР ^1H **59a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{R}' = \text{CF}_3$) в растворе *o*-дихлорбензола в области протонов бензильной группы ($\delta 2.50\text{--}4.30$ м. д.): (a) при 25°C ; после нагревания при 80°C в течение: (b) 0.5 ч, (c) 1 ч и (d) 2 ч [157]

Благодаря присутствию стереогенного Csp^3 -центра в кольце **59c**, **59c'** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{R}' = \text{CF}_3$) энергетически предпочтительный путь реакции легко идентифицировать на основании диастереотопного расщепления метиленовых протонов бензильного заместителя R, характерного для прохиральной метиленовой группы (AB-спектр, δ 2.88 и 3.97 м. д., $^2J = 14.5$ Гц). В спектре ЯМР ^1H **59b**, **b'** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{R}' = \text{CF}_3$), в которых стереогенный Csp^3 -центр расположен наиболее далеко от прохиральной группы, такое расщепление отсутствует. Отнесение синглетных пиков метиленовых протонов при δ 3.48 и 3.62 м. д. к изомерам **59a** (C_s -симмет-

рия) **59b** соответственно было сделано в результате их разделения и данных рентгеноструктурного анализа **59a** ($R = \text{CH}_2\text{Ph}$, $R' = \text{CF}_3$) [157]. При выдерживании раствора **59a** при 80 °С наблюдалось постепенное появление синглетного пика (δ 3.62 м. д.) метиленовых протонов **59b**. Дальнейшее нагревание инициирует более медленный процесс накопления в реакционной смеси изомера **59c**, регистрируемый по появлению сигнала АВ-квартета метиленовой группы. Равновесие между взаимопревращающимися изомерами **59** (**59a** : **59b** : **59c** = 65 : 22 : 13) было достигнуто после выдерживания его раствора в о-дихлорбензоле при 80 °С в течение 2 ч. Такое спектральное поведение однозначно указывает на последовательность взаимопревращения его изомеров, которое соответствует механизму [3,3]-сигматропных сдвигов круговой перегруппировки, представленной на сх. 7. Свободные энергии активации ($\Delta G^\ddagger_{80}$) взаимопревращения различных изомеров **59** ($R = \text{CH}_2\text{Ph}$, $R' = \text{CF}_3$), рассчитанные по временной зависимости интенсивности сигналов в спектрах ЯМР ^1H , находятся в пределах 26.5–27.2 ккал/моль. Различие в механизмах смещений арилокси- и ацилокси-групп по кольцу цикlopентадиена проявляется также в различном влиянии заместителей в мигранте на энергетический барьер перегруппировки. Как видно из табл. 10, в отличие от перегруппировок **58**, аналогичные **59** превращения ускоряются при введении в мигрирующую группу электроноакцепторных заместителей R' .

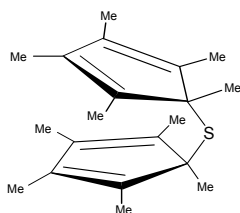
В отличие от [3,3]-сигматропных перегруппировок аллилацетатов, катализируемых солями ртути или палладия [159], для круговых перегруппировок их кислородных аналогов отмечен относительно слабый каталитический эффект ($\Delta(\Delta G^\ddagger_{80}) = 1.3\text{--}2.9$ ккал/моль) при действии $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ и $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$. Это можно объяснить пространственными затруднениями при формировании комплексов этих солей с кислородными центрами в соединениях **59** с тетра- и пентаарил-замещенными кольцами.

4.2. Сера-центрированные мигранты

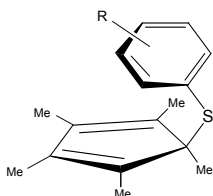
4.2.1. 1,2-Сдвиги

Перегруппировка бис(пентаметилциклопентадиенил)сульфида **60** не наблюдается в шкале времени ЯМР [160], однако замена одного пента-

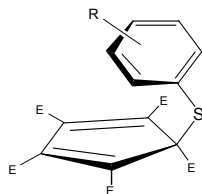
метилциклопентадиенильного фрагмента в **60** на арильную группу приводит к флуктуирующим соединениям **61a**, для которых энергетические барьеры миграций тиаарильных групп находятся в пределах $\Delta G^\ddagger = 22\text{--}24.5$ ккал/моль [161, 162].



60



61a



61b, E = COOMe

При замещении метильных групп в циклопентадиенильном кольце **61a** электроноакцепторными метоксикарбонильными группами достигается дальнейшее существенное ускорение перегруппировки [161, 163–166]. Как видно из табл. 11, энергетические барьеры вырожденных перегруппировок соединений **61b** с теми же мигрирующими группами, что и в **61a**, на 5–8 ккал/моль ниже, чем для последних. Это наблюдение и тот факт, что электронодонорные группы в арильных кольцах мигранта облегчают перегруппировку, находятся в соответствии с полярной структурой переходного состояния **10c** для 1,2-сдвигов в системе циклопентадиена. Анализ формы линии температурно-зависимых спектров ЯМР **61a**, **61b** и полуэмпирические (MINDO/3 и MNDO) расчеты путей реакции для этой перегруппировки [167] указывают на предпочтительность механизма 1,2-сдвига для миграций тиаарильных групп.

Таблица 11

Энергетические барьеры 1,2-сдвигов тиаарильных групп
в циклопентадиеновом кольце соединений **61**, ккал/моль

Структурный тип	R	Растворитель	$\Delta G_{25}^\ddagger$	Литература
61a	4-OMe	о-дихлорбензол	24.5	161, 163

Окончание табл. 11

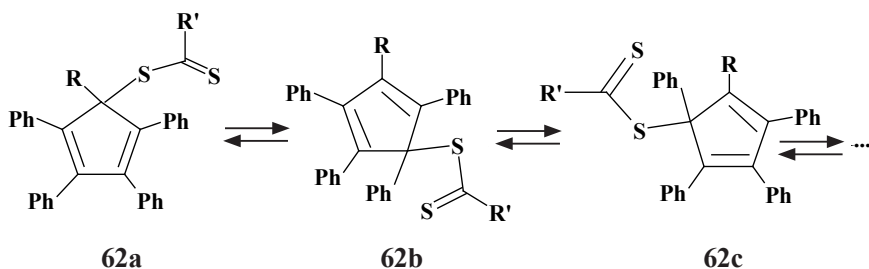
Структурный тип	R	Растворитель	$\Delta G_{25}^\ddagger$	Литература
61a	H	о-дихлорбензол	23.0	161, 163
61a	3-NO ₂	о-дихлорбензол	22.1	161, 163
61a	2,3,4,5,6-F ₅	ДМСО-d ₆	23.2	162
61b	4-OMe	хлорбензол	16.1	161, 163
61b	H	хлорбензол	17.4	161, 163
61b	3-NO ₂	хлорбензол	17.6	161, 163
61b	2-NO ₂	хлорбензол	18.5	161, 163
61b	4-NO ₂	хлорбензол	17.8	161, 163
61b	2,4-(NO ₂) ₂	хлорбензол	19.0	161, 163
61b	4-CF ₃	хлорбензол	20.7	161, 163

Интересная особенность соединений **61** – их полусэндвичевая («slipped sandwich») структура, т. е. *s-цис* конформация относительно связи C_{сп}–S. Такая конформация благоприятна для **60** [160] и, как было доказано рентгеноструктурными исследованиями, также для тетра- и пентаметоксикарбонильных производных **61b** [164, 165]. Кроме обычной структуры переходного состояния η^2 -типа **6** для 1,2-сдвига, другая структура переходного состояния η^3 -типа **7** была найдена при расчетах [167] для миграции тиофенильной группы. Эта структура на 10 ккал/моль менее энергетически благоприятна, чем структура переходного состояния для 1,2-сдвигов тиоарильных групп. Ситуация обращается в случае миграции дитиольной группы (–SSR), когда переходное состояние, относящееся к 1,3-сдвигу на 7 ккал/моль, энергетически более предпочтительно. Предложено объяснение этого результата в терминах орбитальных взаимодействий между мигрантом и циклической частью молекулы [167, 168]. Эксперименталь-

ное исследование перегруппировки бис(пентаметоксикарбонилциклопентадиенил)дисульфида при помощи спектроскопии ЯМР показало, что она происходит в растворе с достаточно низким энергетическим барьером 15–17 ккал/моль, но не были представлены доказательства в пользу механизмов 1,2- или 1,3-сдвига для миграции группы RSS.

4.2.2. [3,3]-Сигматропные сдвиги

Для выбора между возможностями 1,2-сдвига ([1,5]-сигматропного сдвига) или [3,3]-сигматропного сдвига как пути реакции для перемещения дитиоацилосигрупп в кольце циклопентадиена использовался подход, включающий замещение кольцевого положения прохиральной группой, использовавшийся для ацилоксициклопентадиенов (разд. VI.4.1). В процессе круговой перегруппировки S-(5-бензил-1,2,3,4-тетрафенилциклопентадиенил)этоксидитиокарбоната **62a** ($R = \text{CH}_2\text{Ph}$, $R' = \text{OEt}$) образуются два дополнительных изомера **62b** и **62c**. С учетом того, что диастереотопное расщепление пиков метиленовых протонов в **62b** должно быть большим, чем в **62c**, вследствие близости прохиральных и стереогенного центров в **62b**, была выявлена указанная ниже последовательность стадий перегруппировки [169].



Равновесие устанавливалось в растворе нитробензола- d_5 при 60 °С в течение 25 мин при соотношении изомеров **62a** : **62b** : **62c** = 45 : 25 : 30. Кинетические параметры для отдельных стадий смещения О-этоксидитиокарбонатной

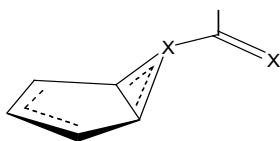
группы в изомерах **62** ($R = CH_2Ph$, $R' = OEt$) указаны в табл. 12. Усредненные константы скорости и активационные параметры для более медленного смещения дитиобензоатной группы в **62** ($R = C_6H_4Me-n$, $R' = Ph$) составили: $k_{130} 1.8 \cdot 10^{-4} c^{-1}$, $\Delta G_{130}^\ddagger 30.7$ ккал/моль, $\Delta H^\ddagger 28.9 \pm 0.7$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger -4.5 \pm 1.0$ э. е. (дейтеронитробензол).

Таблица 12

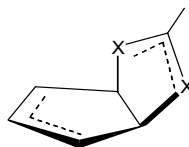
Константы скорости и свободные энергии активации [3,3]-сигматронных сдвигов изомеров **62 ($R = CH_2Ph$, $R' = OEt$). Растворитель – нитробензол- d_5 [169]**

Перегруппировка	62a → 62b	62b → 62a	62b → 62c	62c → 62b
k_{60}, c^{-1}	7.5	13.2	8.9	7.2
$\Delta G_{60}^\ddagger$, ккал/моль	24.3	23.9	24.2	24.3

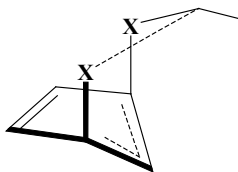
Можно заключить, что энергетически благоприятный механизм для смещения дитиоацилокси группы в кольце циклопентадиена связан с 1,3- или с 3,3-, но не с 1,2-сдвигами, характерными для перемещения тиоарильных групп (разд. VI.4.2.1). Хотя однозначный выбор между путями реакции 1,3- и 3,3-сдвигов требует введения одного меченого атома серы, последний механизм кажется наиболее вероятным на основании теоретического моделирования путей реакции [170].



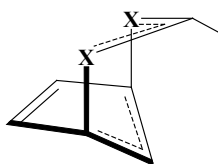
63a, TS, 1,2-сдвиг



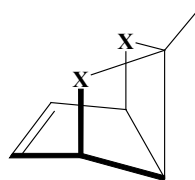
63b, TS, 2,3-сдвиг



63c, TS, 3,3-сдвиг



63d, Интермедиат, 3,3-сдвиг,



63e, Интермедиат

Табл. 13 содержит некоторые результаты расчетов относительных энергий структур переходных состояний и интермедиатов, которые могут возникнуть на различных путях реакции смещения гетероаллильных групп в кольце цикlopentadiена.

Таблица 13

MINDO/3 относительные (по сравнению со структурами основного состояния) энергии структур переходного состояния и интермедиатов на различных путях реакции для круговых перегруппировок гетероаллилциклопентадиенов [170], ккал/моль

X	63a	63b	63c	63d	63e
NH	39.3	72.7	~ 48.5 ^a	46.4	40.1
O	44.1	85.8	~ 47.9 ^a	43.6	37.0
S	19.3	37.9	17.5	^b	1.9

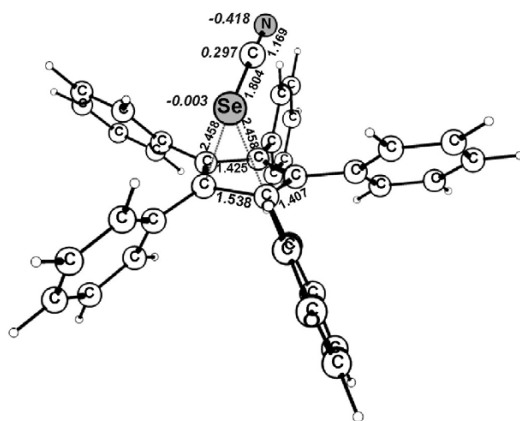
^a Седловая точка не найдена.

^b Бирадикальный интермедиат не найден.

Данные расчетов (табл. 13) не учитывают эффекты заместителей в кольце цикlopentadiена и мигрантах соединений **53**, **59** и **62**, но достаточно определенно указывают на низкую вероятность механизма, связанного с [2,3]-сигматропными сдвигами (**63b**) гетероаллильных групп в кольце цикlopentadiена. Как и в случае гетеро-Коуповских перегруппировок в ряде соединений цикloпропена (разд. IV.2), пути реакции для механизма [3,3]-сигматропных сдвигов включают переход через симметричные бирадикалоидные структуры (**63d**), которые могут изомеризоваться в трициклические структуры (**63e**). Энергетический профиль этих перегруппировок имеет вид, аналогичный изображенному на рис. 2.

4.3. Селен- и теллур-центрированные мигранты

Как отмечено в разделе VI.3.1.3, 5-(1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиенил)селеноцианат **55** в растворе подвергается двум взаимосвязанным перегруппировкам: невырожденной – путем [3,3]-сигматропных сдвигов в изоселеноцианатный изомер **54** и быстрой вырожденной круговой



PC 55A

Табл. 14 содержит данные по кинетическим и активационным параметрам для этой и другой вырожденной круговой перегруппировки органиселеноциклопентадиенов **64**, происходящей посредством 1,2-сдвигов Se-центрированных мигрантов.

Таблица 14

Кинетические и активационные параметры круговой перегруппировки



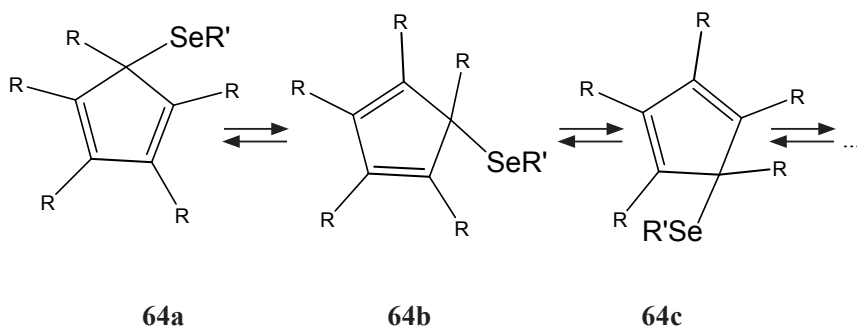
R'	R	Растворитель	$k_{25}, \text{с}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$, ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$, э. е.	$\Delta G_{25}^\ddagger$, ккал/моль	Литература
CN	Ph	Толуол-d ₈	3.4	14.2 ± 0.3	-8.4 ± 0.4	16.7	146
CF ₃	CO ₂ Me	^a	1.8	11.1 ± 0.8	-20.1 ± 1.0	17.1	164

Окончание табл. 14

R'	R	Растворитель	$k_{25}, \text{с}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, \text{ккал/моль}$	$\Delta S^\ddagger, \text{э. е.}$	$\Delta G_{25}^\ddagger, \text{ккал/моль}$	Литература
$\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-п}$	Me	^a	$1.5 \cdot 10^{-1}$	15.3 ± 0.5	-10.8 ± 0.8	18.5	168
Ph	Me	^a	$4.2 \cdot 10^{-2}$	13.9 ± 0.7	-18.4 ± 0.9	19.4	168
C_6F_5	Me	ДМСО- d_6	$1.1 \cdot 10^{-2}$	18.9 ± 0.5	-3.6 ± 0.7	20.0	172

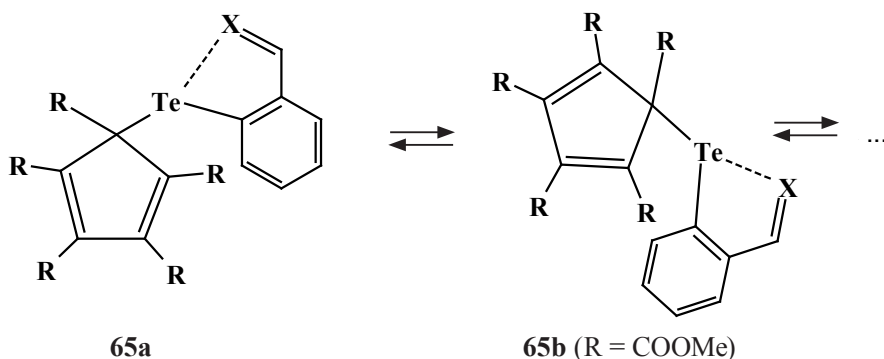
^a о-Дихлорбензол

Смещения селен-центрированных групп в тождественно замещенных цикlopentadiеновых кольцах происходят более быстро ($\Delta(\Delta G^\ddagger)$ 3–4 ккал/моль), чем аналогичные миграции их тиoаналогов (табл. 11). Электронодонорные заместители R' и электроноакцепторные заместители R ускоряют перегруппировку.



Были синтезированы бис(пентаметилциклопентадиенил)селенид и бис(пентаметилциклопентадиенил)полиселениды $\text{Se}_n(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ ($n = 2-4$) [171, 172] и изучены их спектры ЯМР ^1H и ^{77}Se . Вследствие термической неустойчивости этих соединений, наблюдение их спектров при повышенной температуре оказалось затруднительным. При комнатной температуре эти соединения в шкале времени ЯМР сохраняют жесткую структуру.

Высокая термическая чувствительность также характерна для замещенных теллурциклопентадиенов. Единственные известные представители этого класса соединений – те, которые содержат внутримолекулярные $\text{Te} \leftarrow \text{O}$ или $\text{Te} \leftarrow \text{N}$ координационные связи, обеспечивающие значительный кинетический и термодинамический стабилизирующий эффект в ряду теллуруорганических соединений, содержащих теллур в низкой степени окисления [173–175]. Изучено флуктуирующее поведение нескольких соединений этого типа **65**. Анализ формы линии спектров ^1H ЯМР и 2D EXSY ^1H ЯМР, полученных для растворов соединений **65** в дейтерохлороформе, позволяет однозначно отнести их динамическое поведение к быстрым внутримолекулярным перегруппировкам в результате 1,2-сдвигов арилтеллуренильных групп по периметру циклопентадиенового кольца [166, 176]. Процесс миграций является быстрым в шкале времени ЯМР ^1H и ^{13}C даже при $-90\text{ }^\circ\text{C}$, протоны всех пяти метоксикарбонильных групп проявляются как единственный слабо уширенный пик.



$\text{X} = \text{O}$: $k_{25} = 890\text{ c}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 10.1 \pm 0.7\text{ ккал/моль}$, $\Delta S^\ddagger = -11.1 \pm 1.0\text{ э. е.}$,
 $\Delta G_{25}^\ddagger = 13.4\text{ ккал/моль}$; $\text{X} = \text{NPh}$: $\Delta G_{25}^\ddagger \approx 7 \pm 2\text{ ккал/моль}$

Таким образом, миграционная способность элемент-центрированных заместителей главной группы 16 в системе циклопентадиена увеличивается в порядке $\text{O} < \text{S} < \text{Se} < \text{Te}$.

Литература

156. И. Е. Михайлов, В. И. Минкин, Г. А. Душенко, И. А. Каменецкая, Л. П. Олехнович. *Докл. АН СССР*, **299**, 1399 (1988).
157. I. E. Mikhailov, G. A. Dushenko, I. A. Kamenetskaya, O. E. Kompan, Yu. T. Struchkov, V. I. Minkin. *Mendeleev Commun.*, 83 (1991).
158. Г. А. Душенко, И. Е. Михайлов, И. А. Каменецкая, Р. В. Скачков, А. Жунке, К. Мюгге, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **30**, 1481 (1994).
159. R. P. Lutz. *Chem. Rev.*, **84**, 205 (1984).
160. A. J. Bard, A. H. Cowley, J. K. Lel, G. J. N. Thamas, N. C. Norman, P. Jutzi, C. P. Morley, E. Schluter. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1303 (1985).
161. И. Е. Михайлов, А. А. Кленкин, В. И. Минкин, Л. П. Олехнович. *Журн. орг. химии*, **22**, 865 (1986).
162. Г. И. Бородин, Е. Р. Сушарин, В. Г. Шубин. *Журн. орг. химии*, **23**, 1125 (1987).
163. И. Е. Михайлов, В. И. Минкин, А. А. Кленкин, Г. А. Душенко, Л. П. Олехнович, Ю. А. Жданов. *Докл. АН СССР*, **287**, 1404 (1986).
164. И. Е. Михайлов, В. И. Минкин, А. А. Кленкин, Г. А. Душенко, О. Е. Компан, Ю. Т. Стручков, Л. П. Олехнович, Н. И. Борисенко. *Журн. орг. химии*, **24**, 2301 (1988).
165. И. Е. Михайлов, В. И. Минкин, А. А. Кленкин, Г. А. Душенко, О. Е. Компан, Ю. Т. Стручков. *Журн. орг. химии*, **26**, 28 (1990).
166. I. E. Mikhailov, G. A. Dushenko, I. D. Sadekov, A. Zschunke, V. I. Minkin. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **136–138**, 541 (1998).
167. V. I. Minkin, R. M. Minyaev, J. A. Yudilevich. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **186**, 203 (1989).
168. И. Е. Михайлов, В. И. Минкин, А. А. Кленкин, Л. П. Олехнович. *Журн. орг. химии*, **22**, 1331 (1986).
169. I. E. Mikhailov, G. A. Dushenko, O. E. Kompan, Yu. T. Struchkov, A. Zschunke, C. Mügge, V. N. Drozd, V. I. Minkin. *Mendeleev Commun.*, 120 (1994).
170. И. А. Юдилевич, Р. М. Миняев, И. Е. Михайлов, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **27**, 1805 (1991).
171. C. M. Bates, C. P. Morley. *J. Organomet. Chem.*, **533**, 193 (1997).

172. Г. И. Бородин, Е. Р. Сушарин, М. М. Шакиров, В. Г. Шубин. *Журн. орг. химии*, **26**, 2465 (1990).
173. W. R. McWhinnie, I. D. Sadekov, V. I. Minkin. *Sulfur Reports*, **18**, 295 (1996).
174. R. M. Minyaev, V. I. Minkin. *Can. J. Chem.*, **76**, 766 (1998).
175. V. I. Minkin, R. M. Minyaev. *Chem. Rev.*, **101**, 1247 (2001).
176. В. И. Минкин, И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, И. Д. Садеков, А. А. Максименко, Ю. Е. Черныш. *Докл.АН СССР*, **322**, 706 (1992).

Вопросы для самостоятельной работы

1. По какому механизму осуществляются сдвиги арилокси- и ароилоксигрупп в кольце пентаарилциклопентадиена? Какие значения имеют кинетические и активационные параметры миграций арилокси- и ароилокси групп в системе пентаарилциклопентадиена?
2. По какому механизму протекают сдвиги ацилоксигрупп по периметру пентаарилциклопентадиенового кольца?
3. Каков механизм быстрых сдвигов арилсульфенильных групп в системе пентаметоксикарбонилциклопентадиена? С какими кинетическими и активационными параметрами они протекают и как зависят от характера заместителей в мигранте?
4. Охарактеризуйте [3,3]-сигматропные сдвиги дитиоацилоксигрупп в кольце бензил(арил)тетрафенилциклопентадиена; кинетические и активационные параметры миграций этоксидитиокарбонатной группы в кольце бензил(арил)тетрафенилциклопентадиена.
5. Какие известны примеры миграций селено- и теллуруорганических групп в циклопентадиеновой системе?

5. Мигранты главной группы 17

Механизм ионизации-рекомбинации нереализуем применительно к миграциям галогенов в пятичленном кольце, потому что гетеролиз связи $C_{sp}-Hal$ приводил бы к антиароматическим циклопентадиенильным катионам. Внутримолекулярная перегруппировка хлора и брома в ряду 5-хлор(бром)-5-алкил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиенов [177–179] и 5-бром-1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиенов [178] происходит в результате последовательных 1,2-сдвигов галогена по циклопентадиенильному кольцу.

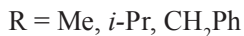
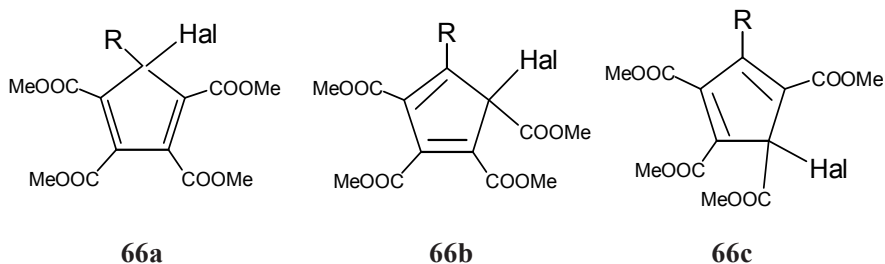
Изомеры **66a–c** ($Hal = Cl$) были выделены из смеси, полученной при взаимодействии 5-алкил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонилциклопентадиенов с N-хлорсукцинимидом в присутствии каталитических количеств перекиси бензоила. При выдерживании растворов каждого из изомеров **66a** и **66b** в дихлорбензоле устанавливается равновесие $66a \rightleftharpoons 66b \rightleftharpoons 66c$, требующее преодоления энергетических барьеров в диапазоне 25.7–27.3 ккал/моль (табл. 15).

Таблица 15

Равновесные концентрации изомеров **66a** и **66b** ($Hal = Cl$) и кинетические параметры их взаимопревращения в *o*-дихлорбензоле при 80 °C [179]

R	Me	<i>i</i> -Pr	CH ₂ Ph
66a : 66b	11 : 89	35 : 65	25 : 75
$k_{25}, c^{-1} : a \rightarrow b$ $b \rightarrow a$	$4.3 \cdot 10^{-7}$ $5.6 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-7}$ $2.6 \cdot 10^{-7}$	$9.1 \cdot 10^{-7}$ $3.2 \cdot 10^{-7}$
$\Delta H^\ddagger$, ккал/моль $a \rightarrow b$ $b \rightarrow a$	25.1 ± 0.2 26.1 ± 0.2	23.9 ± 0.4 24.1 ± 0.3	24.1 ± 0.3 24.3 ± 0.4
$\Delta S^\ddagger$, э.е. $a \rightarrow b$ $b \rightarrow a$	-3.5 ± 0.3 -5.7 ± 0.3	-6.9 ± 0.5 -7.6 ± 0.5	-5.5 ± 0.4 -6.6 ± 0.6
$\Delta G_{25}^\ddagger$, ккал/моль ⁻¹ $a \rightarrow b$ $b \rightarrow a$	26.1 27.3	26.0 26.4	25.7 26.3

Хотя изомеры **66c** присутствуют в равновесных смесях в растворах бензола в концентрации, сопоставимой с **66a**, **b**, в растворах *o*-дихлорбензола они не обнаружены методом ЯМР.



В **66** (Hal = Br) 1,2-миграции брома происходят быстрее, энергетические барьеры находятся в диапазоне 16.2–23.0 ккал/моль. В 5-бром-1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиене энергетический барьер внутри-молекулярных 1,2-сдвигов брома (в растворе 1,1,2,2-тетрахлорэтана) составляет 16.7 ккал/моль. При этом не наблюдается образование стабильного пентафенилциклопентадиенильного радикала, который мог бы существовать как интермедиат в случае гомолитического механизма перегруппировки [178]. Как и в случае миграции тиоарильной группы (разд. VI.4.2.1), полуэмпирические квантовомеханические (AM1) расчеты, помимо низкоэнергетического пути реакции, соответствующего 1,2-сдвигам галогенов в кольце, обнаруживают также альтернативные пути реакции, связанные с 1,3-сдвигами мигрантов. Однако соответствующие этому механизму структуры переходного состояния значительно (на 35–40 ккал/моль) менее энергетически благоприятны, чем структуры переходных состояний для механизма 1,2-сдвига.

Была зафиксирована также быстрая миграция иода в кольце циклопентадиена, проходящая, как предполагается, по механизму 1,2-сдвига [180]. При выделении изомеров циклопентадиенилиода, полученного его дейтерированием в растворе эфир/бензол 2 : 1 при -15°C , было обна-

ружено, что дейтерий распределяется по всем положениям кольца циклопентадиена, что указывает на быстрые миграции атома иода в циклопентадиенильном кольце. Этот вывод был подкреплён данными по переносу намагниченности при комнатной температуре, показавшими, что достаточно полное замедление перегруппировки достигается только при понижении температуры раствора до -40°C .

Литература

177. И. Е. Михайлов, В. И. Минкин, Г. А. Душенко, А. А. Кленкин, Л. П. Олехнович. *Журн. орг. химии*, **24**, 1179 (1988).
178. V. I. Minkin, I. E. Mikhailov, G. A. Dushenko, J. A. Yudilevich, R. M. Minyaev, A. Zschunke, K. Mügge. *J. Phys. Org. Chem.*, **4**, 31 (1991).
179. I. E. Mikhailov, G. A. Dushenko, A. V. Kisin, C. Mügge, A. Zschunke, V. I. Minkin. *Mendeleev Commun.*, 85 (1994).
180. R. Breslow, J. W. Canary. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3950 (1991).

Вопросы для самостоятельной работы

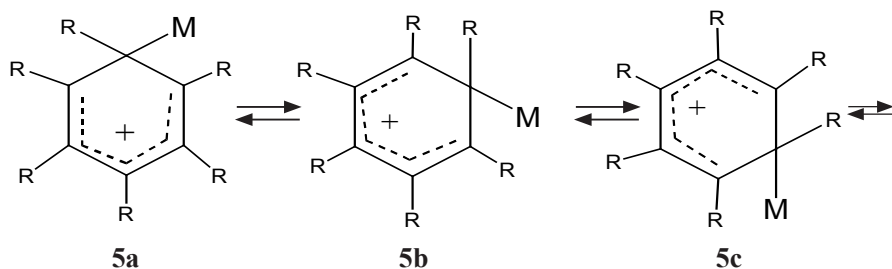
1. По какому механизму осуществляются миграции хлора в системе алкилтетраметоксикарбонилциклопентадиена?
2. Каковы кинетические и активационные параметры 1,2-сдвига хлора в системе алкилтетраметоксикарбонилциклопентадиена?
3. Охарактеризуйте бромпроизводные алкилтетраметоксикарбонилциклопентадиена с точки зрения получения, идентификации изомеров и изучения кинетики взаимопревращения изомеров с помощью динамического ЯМР ^1H , ^{13}C .
4. С какими кинетическими и активационными параметрами протекают быстрые, обратимые внутримолекулярные миграции брома в системе алкилтетраметоксикарбонилциклопентадиена?
5. Каков механизм сдвигов брома по периметру циклопентадиенового кольца?

VII. КРУГОВЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В ШЕСТИЧЛЕННОМ КОЛЬЦЕ

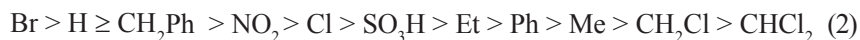
1. Перегруппировки посредством 1,2-сдвигов

Круговые перегруппировки в шестичленных кольцах в катионных системах происходят путем 1,2-сдвига (η^1 - η^2) или (η^2 - η^3)-сдвига, а также по механизму σ , π -сдвига (разд. III.2 и III.6). Перегруппировки первого типа в ряду производных бензениевого катиона были одними из самых ранних подробно изученных катионных перегруппировок, реализующихся в шкале времени ЯМР. Всестороннее рассмотрение этих перегруппировок представлено в обзорах [17, 53, 181], а здесь будут схематически изложены только некоторые наиболее важные результаты.

Механизм перегруппировок катионов **5** как последовательность 1,2-сдвигов мигранта М по периметру шестичленного кольца был подтвержден исследованиями формы линии температурно-зависимых спектров ^1H и ^{13}C ЯМР, экспериментами по спиновому эху и переносу намагниченности, а также данными двумерной (2D) спектроскопии ЯМР. Выявление природы флуктуирующего поведения гептаметилбензениевого катиона **5a** ($M = R = \text{Me}$) как результата серии последовательных 1,2-сдвигов метильной группы в кольце было одним из первых примеров, которые продемонстрировали большие преимущества использования метода 2D спектроскопии ЯМР для расшифровки пермутационных механизмов обменных реакций [182].



Миграционная способность различных групп М в гексаметилбензениевых катионах **5** (R = Me) понижается в следующем порядке [181].



Энергетические барьеры миграций некоторых из этих групп в соединениях **5** приведены в табл. 16.

Таблица 16

**Энергетические барьеры круговых перегруппировок
в гексаметилбензениевом кольце **5** (R = Me) посредством 1,2-сдвигов
мигрантов М [53, 181]**

М	Растворитель	$\Delta G_{25}^\ddagger$, ккал/моль
Me	HSO_3Cl	17.9
Et	HSO_3Cl	16.0
SO_3H	HSO_3F	15.6
Cl	HSO_3F	14.7
OMe	HSO_3F	> 11.7
NO_2	$\text{HSO}_3\text{F}/\text{SO}_2\text{Cl}_2$	12.2

Окончание табл. 16

М	Растворитель	$\Delta G_{25}^\ddagger$, ккал/моль
H	HSO ₃ Cl	10.3
Br	HSO ₃ F/SO ₂ ClF	9.2

Для корреляции миграционной способности различных групп в карбокатионах были предложены полезные полуэмпирические уравнения [53, 181]. Основное уравнение (3) содержит два параметра: E_1 – энергия, требуемая для разрыва связи C–М и деформации валентного угла М–C–C_{сосед}, и E_2 – энергия, полученная при образовании новой связи М–C в результате смещения М к соседнему катионному центру –C_{сосед}. Один из подходов к оценке параметров E_1 и E_2 состоит в том, чтобы аппроксимировать их энергиями C–М связей в CH₃–М и сродством к протону или метильному катиону соответственно.

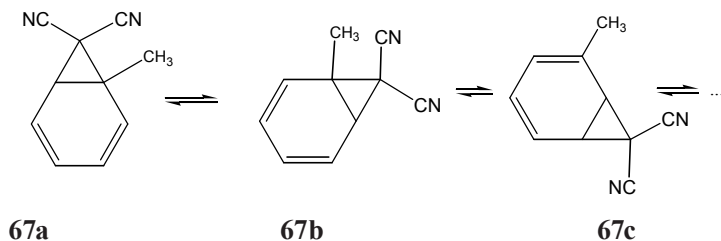
$$\Delta G^\ddagger = a + bE_1 + cE_2 \quad (3)$$

Было найдено, что круговые перегруппировки некоторых из катионов **5** происходят в твердом состоянии так же быстро, как и в растворе. Например, энергетический барьер перегруппировки гептаметилбензениевого катиона **5** (M = R = Me, анион = SbCl₆[–]) в кристалле составляет 17.3 ккал/моль что на 0.6 ккал/моль ниже, чем в растворе дихлорметана. Энергетические барьеры перегруппировки **5** в твердом состоянии очень чувствительны к кристаллическим параметрам ячейки. Так, перегруппировку соединений **5** (M = Ph, R = Me), обладающих менее симметричной кристаллической ячейкой, чем **5** (M = R = Me) не удастся наблюдать в твердом состоянии даже при повышенной температуре.

2. (η^2 - η^3)-перегруппировки

Перегруппировки циклопропанового фрагмента по периметру шестичленного кольца были обнаружены Дж. Берсоном [184], который объяснил обмен положений дейтерия в 2,6-дидейтеро-3,7,7-

триметилциклогептатриене при высоких температурах (300 °C) промежуточным образованием производных норкарадиена, подвергающихся [1,5]-сигматропной (η^2 - η^3)-перегруппировке. Прямое наблюдение перегруппировки этого типа, происходящей при 77 °C, оказалось возможно в случае дицианопроизводного, для которого норкарадиеновый валентный таутомер **67** энергетически предпочтителен по сравнению с 7,7-дицианоциклогептатриеновой формой [185, 186].



Как правило, перегруппировки этого типа связаны с преодолением энергетических барьеров более высоких, чем те, которые соответствуют требованиям уравнения (1) [17, 69, 186]. Было установлено, что метиленовая группа смещается по периметру ароматического кольца, претерпевая инверсию конфигурации мигрирующего атома углерода [187], т. е. вопреки предсказаниям правил Вудворда-Хоффманна. Этот результат получил теоретическое объяснение, основанное на расчетах по методу теории функционала плотности UB3LYP/3-21G и UB3LYP/6-31G*+ZPE путей реакции перегруппировки 7-циано-7-метилноркарадиена [188]. Структуры переходных состояний как для инверсии, так и для сохранения стереохимической конфигурации мигрирующего центра были локализованы, причем первая из них приблизительно на 1 ккал/моль энергетически более предпочтительна. Эта разность соответствует соотношению 97 : 3 процессов инверсии и сохранения, что согласуется с величиной 92 : 8, найденной экспериментально.

Литература

181. V. A. Koptug. *Topics Curr. Chem.*, **122**, 1 (1985).
182. B. H. Meier, R. R. Ernst. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6441 (1979).

183. Г. И. Бородин, С. М. Наги, Ю. В. Гатиолов, М. М. Шакиров, Т. В. Рыбалова, В. Г. Шубин. *Журн. орг. химии*, **28**, 1806 (1992).
184. J. Berson. *Acc. Chem. Res.*, **1**, 152 (1968).
185. E. E. Cyganek. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1458 (1967).
186. J. F. Liebman, A. Greenberg. *Chem. Rev.*, **89**, 1225 (1989).
187. F.-G. Klärner, J. E. Baldwin, B. M. Broline. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2857 (1982).
188. A. Kless, M. Nendel, S. Wilsey, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4524 (1999).

VIII. КРУГОВЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В СЕМИЧЛЕННОМ КОЛЬЦЕ

1. Перегруппировки по механизму ионизации-рекомбинации

Гетеролиз связи С-М в 7-замещенном циклогептатриене **3** приводит к образованию ароматического катиона иона тропилия, что способствует пути ионизации-рекомбинации для перегруппировок соединений с мигрантами М, обладающими достаточно высоким сродством к электрону, т. е. образующими стабильные анионы. Поэтому неудивительно, что круговые перегруппировки [37, 189] изотиоцианатов и изоселеноцианатов производных циклогептатриена **68** происходят как рэндомные перегруппировки, которые включают предварительную ионизацию связей С-N (сх. 8). Кинетические параметры этих перегруппировок, рассчитанные посредством анализа формы линии температурно-зависимых спектров ^1H ЯМР, даны в табл. 17.

Таблица 17

Свободные энергии активации круговых перегруппировок
циклогептатриенов **68**

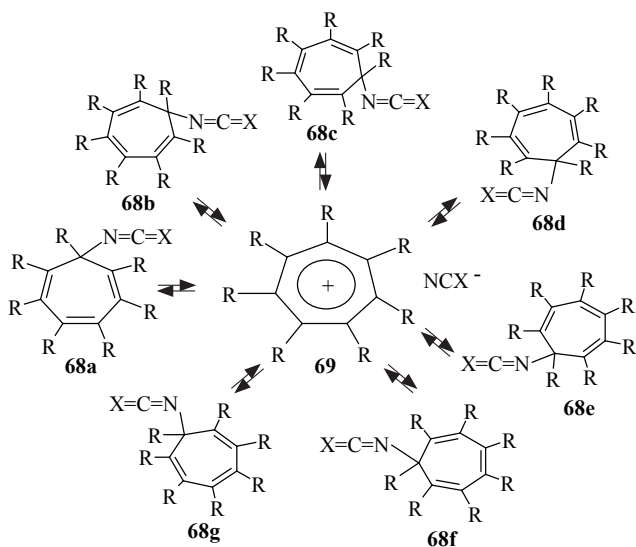
X	R	Растворитель	$\Delta G_{25}^\ddagger$, ккал/моль	Литература
O	Ph	Нитробензол- d_5	> 25	189
S	H	$\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ 1:3	12.1	37
S	H	CDCl_3	14.3	37
S	H	$\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$ 10 : 1	14.8	37

Окончание табл. 17

X	R	Растворитель	$\Delta G_{25}^\ddagger$, ккал/моль	Литература
S	Ph	Нитробензол-d ₅	24.3	189
Se	Ph	Нитробензол-d ₅	22.4	189

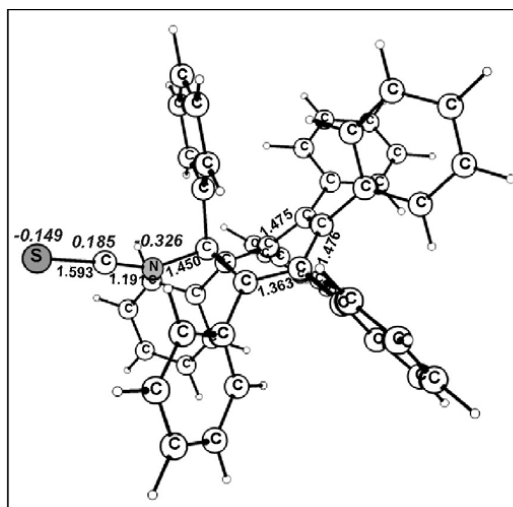
Ускорение перегруппировки **68** (X = S, R = H) с увеличением полярности растворителя указывает на включение предравновесной стадии ионизации. Миграция изотиоцианатогруппы в гептафенилциклогептатриене протекает намного медленнее, чем аналогичная перегруппировка в изотиоцианатоциклогептатриене, что может быть связано с пространственными затруднениями, создаваемыми объемными фенильными группами на стадии рекомбинации. Энергетические барьеры затрудненного вращения фенильных групп в **68** (R = Ph, X = O, S, Se) составляют приблизительно 16 ккал/моль [180]. Зависимость скорости миграции изотиоцианато- и изоселеноцианатогрупп от концентрации раствора отсутствует, что указывает на образование тесных ионных пар **69** как интермедиатов перегруппировки.

Схема 8

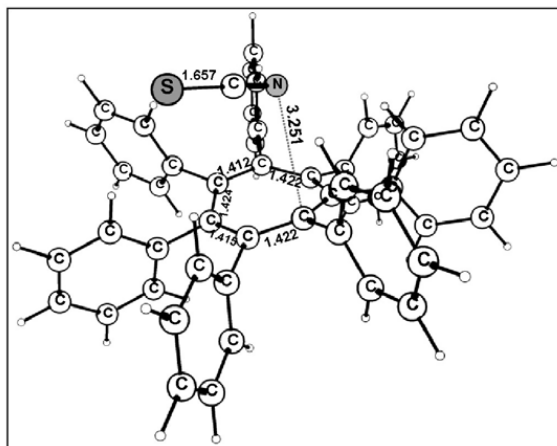




Данные расчетов DFT B3LYP/6-31G(d,p) [91] для гептафенилциклогептатриенилизо(халькоген)цианатов также указывают, что стерические факторы являются определяющими при формировании активационных барьеров смещений заместителей -NCX ($X = O, S, Se$, $\Delta E \Delta$ 27.2, 21.3, 19.1 ккал/моль). При переходе от незамещенного кольца циклогептатриена к гептафенилзамещенному существенная разница в величинах активационных барьеров миграций групп -NCX ($X=O, S, Se$) в газовой фазе $\Delta(\Delta E \Delta) \approx 7\text{--}10$ ккал/моль объясняется наличием устойчивых по стерическим требованиям конформаций соединений Ph₇C₇NCX **68** с группами -NCX в экваториальном положении и фенильным заместителем при sp³-гибридизованном атоме углерода, развернутым ортогонально относительно других фенильных заместителей. Ниже приведены структуры основного состояния **68** ($X = S, R = Ph$) и тесной ионной пары **69** ($X = S, R = Ph$) по данным расчетов DFT.



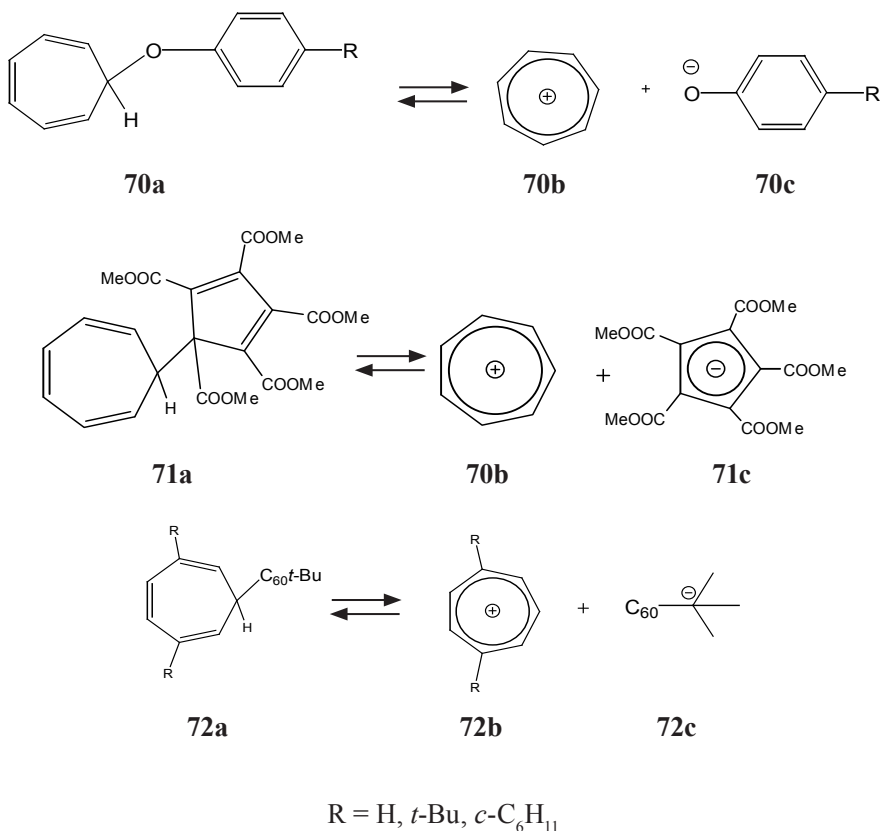
68 ($X = S, R = Ph$)



69 (X = S, R = Ph)

Термически инициируемый гетеролиз связи C–N в N-(циклогепта-1,3,5-триен-7-ил)фталимиде также приводит к круговой перегруппировке фталимидогруппы, мигрирующей по периметру циклогептатриенового кольца с промежуточным образованием тесной ионной пары: тропилий-катион – фталимид-анион ($C_6D_5NO_2$, $\Delta G_{180}^\ddagger$ 24.8 ккал/моль) [190, 191].

Описаны некоторые примеры гетеролитической диссоциации $C_{\text{тропил}}-O$, $C_{\text{тропил}}-C$ и $C_{\text{тропил}}-N$ связей в соединениях, потенциально склонных к последующей круговой рэндомной перегруппировке. Сама возможность таких перегруппировок не обсуждалась [191–197], но равновесия **70a** $\rightleftharpoons$ **70b** + **70c** [191]. **71a** $\rightleftharpoons$ **70b** + **71c** [193] и **72a** $\rightleftharpoons$ **72b** + **72c** были изучены [193]. Теплоты гетеролиза (ΔH°) 7-арилоксициклогептатриенов **70a** существенно зависят от замещения в арильном кольце. Так, величина ΔH° = 10.6 ккал/моль для **70a** (R = *n*-NO₂) почти на 10 ккал/моль ниже, чем для **70a** (R = *n*-OMe). Это различие указывает на важную роль делокализации отрицательного заряда в анионе, которая благоприятствует ионизации **70a**. Свободные энергии активации гетеролиза диссоциирующих на ионы производных фуллерена **72a** в растворах диметилсульфоксида или DMSO/SO₂, найденные с использованием метода динамической спектроскопии ¹³C ЯМР, имеют довольно низкие величины: 7.7–9.3 ккал/моль.

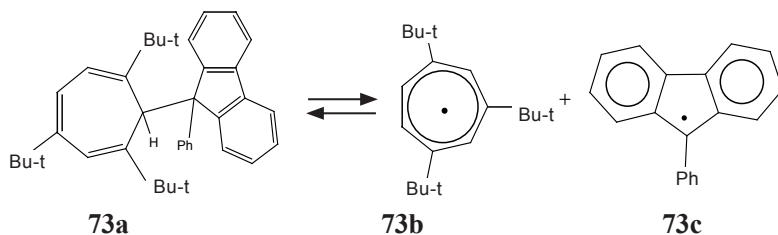


Другие примеры равновесий этого типа, которые, вероятно, включают стадии рекомбинации по произвольному положению кольца, относятся к реакциям детропирования N,N-диметилтропиламина и N-тропилацетамида [198] и динамического равновесия между 1-, 2- и 3-хлорзамещенными 7-хлорциклогептатриенами [199].

2. Гомолитический путь реакции

Термическая диссоциация σ -связей C–C в молекулах углеводов обычно включает их гомолитический разрыв. Стерически перегружен-

ный 1,3,5-три-трет-бутил-7-(9-фенил-9-флуоренил)-1,3,5-циклогептатриен **73a** диссоциирует при нагревании в растворах *m*-ксилола или циклогексана с образованием обнаруживаемых при помощи метода ЭПР 1,3,5-три-трет-бутилтропильного **73b** и 9-фенилфлуоренильного **73c** радикалов ($\Delta H^\ddagger = 23$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = 22.0$ э. е.) [200]. Очевидно, что стадия рекомбинации осуществляется случайным образом, и эта трансформация является первым примером перегруппировок циклогептатриена, реализующихся по радикальному механизму.



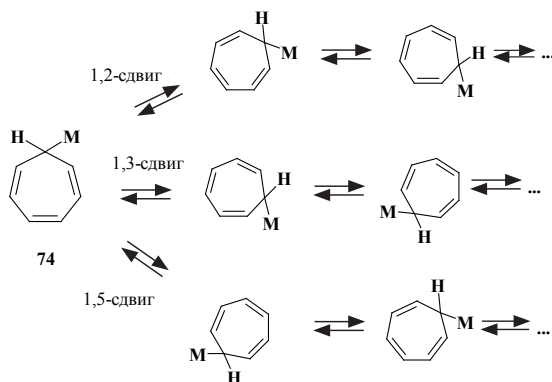
Формирование радикальной пары, последующая рекомбинация которой приводит к сдвигам заместителя в кольце, может также быть инициирована фотохимически, как это имеет место в перегруппировках производных 1-инденилциклопропена [95].

3. Перегруппировки посредством 1,2- (2,3-) сдвигов

Как было указано в разд. III.2, 1,2-сдвиги ([1,7]-сигматропные сдвиги) диалкилборильной группы приводят к быстрой перегруппировке (1-4- η^4 -экзо-7-дипропилборилциклогептатриен)трикарбонилжелеза **11** [50]. Возникает вопрос, может ли перегруппировка этого типа также происходить без координации циклогептатриенильного кольца в соединении **74** ($M = BPr_2$) [62]. 1H EXSY 2D ЯМР эксперимент, выполненный для 7-дипропилборилциклогептатриена, показал, что в растворе этого соединения осуществляются процессы быстрого установления равновесия с его 7-экзо-(дипропилборил) норкарадиеновым изомером, а также миграции дипропилборильной группы, причем последние обнаруживаются при температурах выше 293 К. Согласно расчетам по методу теории функционала плотности B3LYP/6-311+G**/B3LYP/6-31G*, выполненным для модельной системы, 1,2-сдвиги

дипропилборильной группы в циклогептатриеновом кольце соответствуют наиболее энергетически благоприятному механизму миграции ($\Delta H^\ddagger = 18.4$ ккал/моль). Энергетические барьеры для возможных 1,5- и 1,3-сдвигов (сх. 9), как было рассчитано, составляют 27.4 и 25.7 ккал/моль соответственно.

Схема 9



Преимущественная реализация механизма 1,2-сдвига в процессе миграции диалкилборильной группы в циклогептатриенильном кольце объяснялась [62] особенной электронной структурой переходного состояния, строение которого соответствует ароматической системе Мебиусовского типа с восьмью электронами на восьми активных орбиталях [201]. С этой точки зрения механизм 1,2-сдвига должен быть неблагоприятным для миграции групп с дополнительными двумя электронами на активных орбиталях по сравнению с бор-центрированными группами. Указанное предположение не подтверждается, однако, для круговых перегруппировок сера-центрированных мигрантов. 7-Фенилтиоциклогептатриен **74** ($M = SPh$) [40, 202] и 7-циклогептатриенилэтоксидитиокарбонат **74** ($M = SC(OEt) = S$) [203] претерпевают круговые перегруппировки со скоростями, сравнимыми с найденными для миграций бор-центрированных групп ($M = BPr_2$) в **74**. Из данных 1H и ^{13}C 2D EXSY экспериментов следует, что фенилтио- и, возможно, этоксидитиокарбонатная группы мигрируют по периметру циклогептатриенового кольца в

результате последовательных 1,2-сдвигов ([1,7]-сигматропных сдвигов). Кинетика обеих перегруппировок не зависит от концентрации раствора, что указывает на их внутримолекулярный характер. В табл. 18 суммированы кинетические параметры перегруппировок.

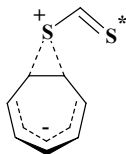
Таблица 18

**Кинетические и активационные параметры круговых перегруппировок
7-фенилтиоциклогептатриена **74** (M = SPh) [40, 202]
и 7-циклогептатриенилэтоксидитиокарбоната **74** (M = SC(OEt) = S) [203],
рассчитанные по данным динамической спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР**

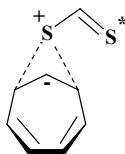
Соединение/ Растворитель	$\Delta G_{25}^\ddagger$, ккал/моль	$\Delta H^\ddagger$, ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$, э. е.	$k_{25}^\ddagger$, с $^{-1}$
M = SPh/Бензол- d_6	19.2	18.3 ± 0.4	-4.0 ± 0.4	$2.9 \cdot 10^{-2}$
M = SPh/Нитробензол- d_5	20.1	18.5 ± 0.5	-5.5 ± 0.4	$1.1 \cdot 10^{-2}$
M = SC(OEt) = S/Бензол- d_6	17.9	16.9 ± 0.3	-3.3 ± 0.4	$4.5 \cdot 10^{-1}$
M = SC(OEt) = S/Толуол- d_8	17.4	15.4 ± 0.2	-6.6 ± 0.3	1.1

Так как исследования механизмов при помощи спектроскопии динамического ЯМР раскрывают только тип пермутационного механизма, альтернативный механизм 2,3-сигматропного сдвига для перегруппировки 7-циклогептатриенилэтоксидитиокарбоната **74** (M = SC(OEt) = S) не может быть исключен.

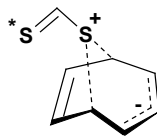
Увеличенный по сравнению с низшими циклополиенами размер циклогептатриенового кольца, вообще, допускает большее разнообразие маршрутов круговых перегруппировок, предполагающее возможные переходные состояния типа **74a–f**.



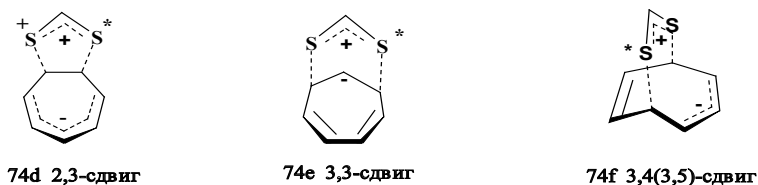
74a 1,2-сдвиг



74b 1,3-сдвиг



74c 1,4(1,5)-сдвиг



Теоретическое моделирование механизма было проведено для модельной системы **74** = **3** (R = H, M = SCH (= S)) при помощи расчетов *ab initio* (MP2/6-31G**) [93]. Оптимизированные геометрии и энергии относительно основного состояния **74** структур переходных состояний показаны на рис. 8. Как видно из данных расчетов, механизм 2,3-сдвига может представлять энергетически наиболее предпочтительный канал перегруппировки.

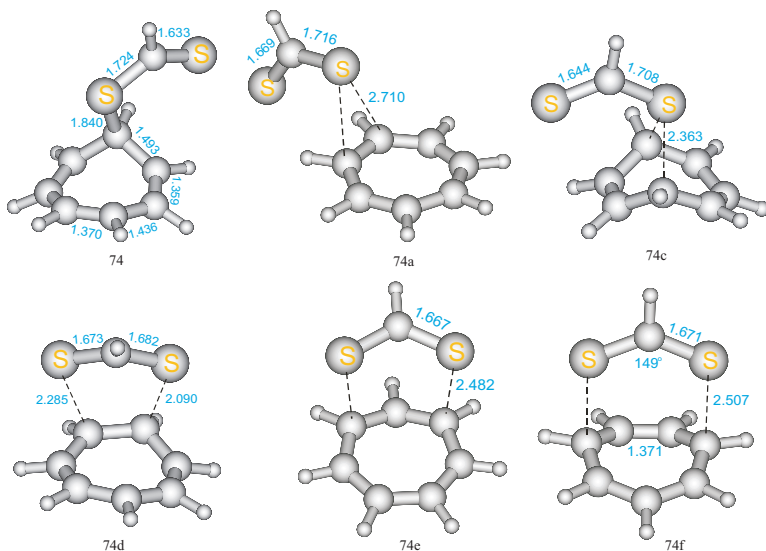


Рис. 7. MP2/6-31G** оптимизированные структуры тиоформилтионциклогепта-триена **74** и структур переходных состояний **74a**, с–f для различных механизмов круговых сигматропных перегруппировок [93]. Для механизма 1,3-сигматропного сдвига структура переходного состояния **74b** не была локализована

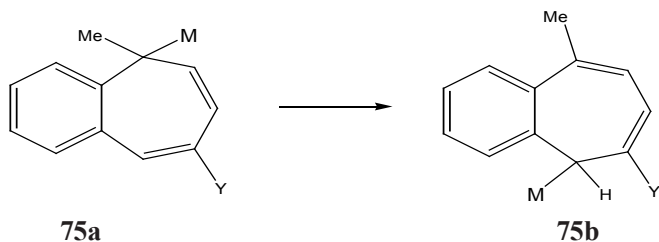
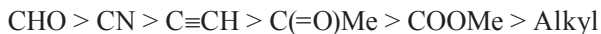
4. Перегруппировки посредством 1,3-сдвигов

Присутствие группы $\text{Fe}(\text{CO})_3$ в **11** облегчает фиксируемую методом динамического ЯМР 1,3-миграцию дипропилборильной группы, которая, наряду с основным реакционным каналом 1,2-сдвига, вносит вклад в механизм круговой перегруппировки [50]. В некоординированном соединении **74** ($\text{M} = \text{BPr}_2$) 1,3-миграция происходит намного медленнее и экспериментально не обнаруживается, хотя известна способность борильных групп в полиненасыщенных диалкилборанах претерпевать быстрые [1,3]-сигматропные сдвиги [204, 205].

5. Перегруппировки посредством 1,4- ([1,5]-сигматропных) сдвигов

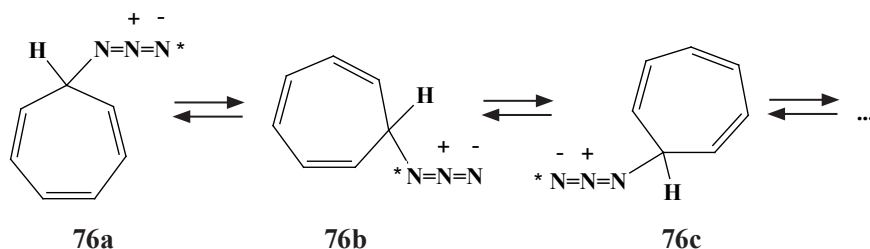
В отличие от системы цикlopentadiена, для которой термически разрешенные супраповерхностные [1,5]-сигматропные сдвиги мигранта представляют наиболее энергетически благоприятный механизм круговых перегруппировок (разд. VI), в циклогептатриенах перегруппировки этого типа сопряжены с преодолением высоких энергетических барьеров. Так, не удастся наблюдать миграции кремний- или германий-центрированных групп в **74** ($\text{M} = \text{SiPh}_3$) [206] и **74** ($\text{M} = \text{GePh}_3$) [207]. При температурах выше 130°C в этих соединениях осуществляется [1,5]-сигматропный сдвиг атома водорода. В 7,7-диметоксициклогептатриене были обнаружены [1,5]-сигматропные сдвиги метоксильной группы, происходящие при 150°C с достаточно высокими активационными барьерами [208]. Достаточно быстрая перегруппировка по типу [1,5]-сдвига в циклогептатриенах наблюдалась только для групп, образованных элементами группы 14 низших периодов: SnPh_3 , SnMe_3 и SnMe_2Cl (разд. III.4). Эта тенденция была объяснена тем, что [1,5]-сигматропные сдвиги в системе цикlopentadiена происходят как 1,2-сдвиги по пути наименьшего движения мигрантов, тогда как в циклогептатриеновой системе они не соответствуют этому пути наименьшего движения (1,4-сдвиги). Дополнительные аргументы дают расчеты геометрии структур переходного состояния для различных путей реакции, связанных с миграциями диметилборильной группы в **74** ($\text{M} = \text{BMe}_2$) [60] и тиоформилтионной группы в **74** ($\text{M} = (\text{SCH} = \text{S})$). При реализации механизма 1,2-сдвига ([1,7]-сигматропного сдвига) семичленное кольцо в переходном состоянии остается

почти плоским, и связи C-B и C-S умеренно удлинены, а на пути реакции 1,4-сдвига ([1,5]-сигматропного сдвига) кольцо вынуждено приобрести искаженную конформацию с существенно удлиненными контактами C-B (1.859 Å) и C-S (2.363 Å). Таким образом, можно считать, что преимущественно пространственные, а не электронные факторы ответственны за относительно высокие значения энергетических барьеров [1,5]-сигматропных сдвигов в циклогептатриеновой системе. Это объясняет, почему миграционная способность различных углерод-центрированных групп в бензоциклогептатриенах **75** намного менее чувствительна к природе мигранта по сравнению с системой индена **49**. Перегруппировки **75a** $\rightleftharpoons$ **75b** происходят при нагревании растворов соединений **75** в бензоле в герметизированных ампулах [209]. Миграционная способность углерод-центрированных групп уменьшается в следующем порядке:



6. Перегруппировки посредством [3,3]-сигматропных сдвигов

Сдвиги изотиоцианатогруппы в тропилизотиоцианате **69** относятся к рэндомным процессам, т. е. после ионизации исходной молекулы мигрант выбирает новое положение в ядре случайным образом (сх. 8), тогда как энергетически предпочтительным механизмом для перегруппировки тропилазида **76** является селективная 1,3-миграция азидогруппы [87]. Спектры динамического ^{15}N ЯМР подтвердили, что эта миграция связана также с обменом положений терминальных атомов азота в азидной группе. Так как скорость этого процесса совпадает со скоростью круговых миграций азидогруппы вокруг семичленного кольца, 1,3-смещения должны быть отнесены к механизму [3,3]-сигматропного сдвига.



Наряду с механизмом [3,3]-сигматропного сдвига реализуются и альтернативные пути реакции: механизм ионизации-рекомбинации и [1,5]-сигматропный сдвиг. Вклад ионного механизма увеличивается с увеличением полярности растворителя (26 % в ТГФ и 34 % в CD_3CN). Величины барьеров свободной энергии активации, связанных с различными механизмами круговых перегруппировок **76**, оцененные по данным анализа формы линии спектров ЯМР, приведены в табл. 19.

Таблица 19

Свободные энергии активации $\Delta G_{-48}^\ddagger$ круговых
перегруппировок тропилазида **76**, ккал/моль [87, 88]

Растворитель	Рэндомный сдвиг	[3,3]-сдвиг	[1,5]-сдвиг
CD_3CN	14.8 ± 0.2	14.0 ± 0.2	16.0 ± 0.5
CDCl_3	15.2 ± 0.5	14.9 ± 0.6	17.0
ТГФ	16.5 ± 0.4	15.9 ± 0.4	17 ± 1

Хотя прямые доказательства [3,3]-сигматропных сдвигов изоселеноцианогруппы в 7-изоселеноцианатоциклогептатриене **69** ($\text{X} = \text{Se}$) не были получены, присутствие малых количеств селеноцианатного изомера **69** ($\text{X} = \text{SeCN}$), обнаруживаемого в масс-спектре исходного изоселеноцианата [189], указывает на возможность такой перегруппировки в газовой фазе.

Литература

189. G. A. Dushenko, I. E. Mikhailov, A. Zschunke, G. Reck, B. Schulz, V. I. Minkin. *Mendeleev Commun.*, 222 (1999).

190. Г. А. Душенко, И. Е. Михайлов, О. И. Михайлова, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **38**, 1265 (2002).
191. E. M. Arnett, S. Venimadhavan, K. Amarnath. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5598 (1992).
192. J. Paoou, P. M. Robinson, C. I. E. Watt. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999 (1995).
193. H. Kessler. *Tetrahedron*, **32**, 1575 (1976).
194. T. Kitagawa, Y. Okazaki, T. Mori, M. Matsidou, T. Sugie, K. Takeuchi. *J. Org. Chem.*, **62**, 888 (1997).
195. V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Ya. Simkin. *Aromaticity and Antiaromaticity. Electronic Structural Aspects*. J. Wiley, New York. 1994.
196. G. A. Dushenko, I. E. Mikhailov, A. Zschunke, N. Hakam, C. Mügge, V. I. Minkin. *Mendeleev Commun.*, 50 (1997).
197. G. A. Dushenko, I. E. Mikhailov, A. Zschunke, N. Hakam, C. Mügge, V. I. Minkin. *Mendeleev Commun.*, 133 (1995).
198. M. E. Gurskii, I. D. Gridnev, A. V. Geiderich, A. V. Ignatenko, V. I. Mstislavsky, Yu. A. Ustyunuk. *Organometallics*, **11**, 4056 (1992).
199. M. E. Gurskii, I. D. Gridnev, Y. V. Ill'ichev, A. V. Ignatenko, Yu. N. Bubnov. *Angew. Chem.*, **104**, 762 (1992).
200. A. J. Ashe III. *J. Org. Chem.*, **37**, 2053 (1972).
201. R. B. Larrabee. *J. Organometal. Chem.*, **74**, 313 (1974).
202. R. W. Hoffmann, K. R. Eicken, H. J. Luthard, B. Dittrich. *Tetrahedron Lett.*, 3789 (1969).
203. P. J. Battye, D. W. Jones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1479 (1986).

Вопросы для самостоятельной работы

1. Какие перегруппировки протекают в гептафенилциклогептатриенил-изо(тио, селено)цианатах и по какому механизму?
2. Какой механизм миграций фталимидогруппы в системе циклогептатриена и с какими активационными параметрами он протекает?
3. Какие известны примеры сдвигов бор-центрированных мигрантов и миграций тиогрупп в системе циклогептатриена? По какому механизму они протекают?

4. Охарактеризуйте быстрые, обратимые внутримолекулярные миграции этоксидитиокарбонатной групп по периметру кольца циклогептатриена. Какие выводы относительно пути миграции этоксидитиокарбонатной группы в циклогептатриеновой системе можно сделать с помощью спектроскопии 2D (EXSY) ЯМР ^1H .

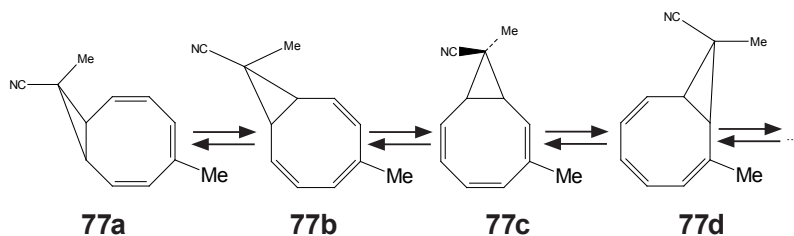
5. 1,3-Миграции дипропилборильной группы в железотрикарбонильном комплексе циклогептатриенилдипропилборана.

6. По какому механизму осуществляются миграции кремний-, германий- и олово-центрированных групп в семичленном кольце?

7. Опишите перегруппировки посредством [3,3]-сигматропных сдвигов; миграции азидогруппы в тропилазиде.

IX. КРУГОВЫЕ ИМИГРАЦИИ В МНОГОЧЛЕННЫХ КОЛЬЦАХ

В отличие от металлоорганических производных переходных металлов [73], круговые миграции в восьми- и девятичленных циклополиеновых кольцах почти не изучены. Перегруппировки в нейтральных восьмичленных системах возможны только для бисгаптосоединений (разд. III.5). Единственный известный пример – взаимопревращение изомеров 9-циано-4,9-диметилбицикло[8.1.0]нонтриена **77**, осуществляющееся как миграция циклопропильного остатка [210].



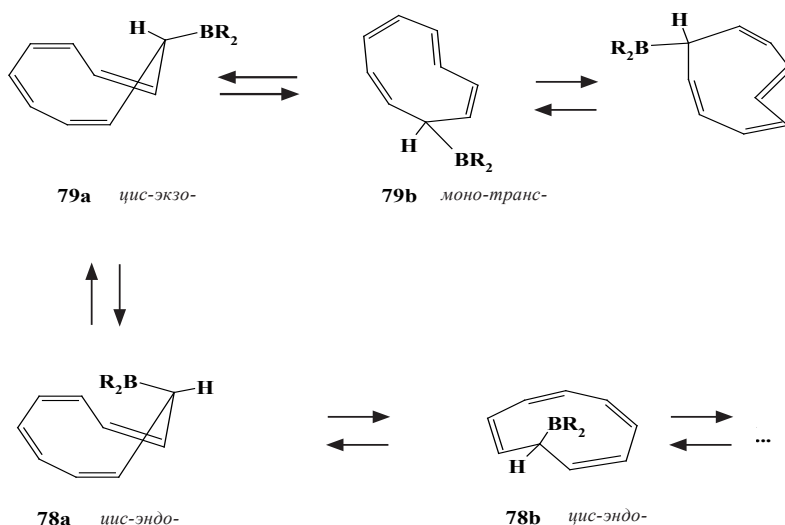
102 °C: 35% 33% 21% 11%

При нагревании раствора **77a** была получена смесь всех четырех изомеров. Свободная энергия активации перегруппировки **77a**→**77b** равна 29 ккал/моль. Каждый шаг круговой перегруппировки включает инверсию стереохимической конфигурации при C₉-центре. Термическая пере-

группировка изомера **77a**, в которой происходит обмен положений циано- и метильных групп, осуществляется подобным образом.

Быстрая круговая перегруппировка циклононтриенил(дипропил)борана **78** изучена Ю. Н. Бубновым и его сотрудниками [56]. Динамический процесс, связанный с 1,3-сдвигами дипропилборильной группы в **78** ($R=Pr$), регистрируется спектром 1H ЯМР даже при $-100\text{ }^\circ\text{C}$. Вычисленный по данным анализа формы линии спектров ^{13}C ЯМР в температурном интервале от -100 до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ барьер свободной энергии активации миграций дипропилборильной группы $\Delta G^\ddagger_{-78}$, составил всего 8.8 ккал/моль. Расчеты, выполненные для модельных соединений **78**, и **79** ($R=Me$) с использованием метода теории функционала плотности [211], хорошо воспроизводят эту величину, связывая ее с взаимопревращением наиболее стабильных *цис-эндо* изомеров **78a** $\rightleftharpoons$ **78b** $\rightleftharpoons$... Согласно расчетам, несколько менее энергетически благоприятный *цис-экзо*, изомер **79**, подвергается 1,2-сдвигам диалкилборильной группы с образованием *моно-транс*-, конформера **79a**, который, в свою очередь, проявляет способность к 1,3-сдвигам бора. Эти перегруппировки изображены на сх. 10.

Схема 10



Динамическое поведение циклононатриенил(триметил)олова в диапазоне температур от -100 до -78 °C было подробно изучено с использованием ^{13}C - ^{13}C EXSY экспериментов, которые обеспечили доказательство 1,2-сдвигов ([1,9]-сигматропных сдвигов) триметилоловянной группы по периметру девятичленного кольца в *экзо*-конформере [212]. Энергия активации этого процесса (6.0 ± 0.6 ккал/моль) находится в очень хорошем соответствии с расчетным (B3LYP/3-21G*) значением.

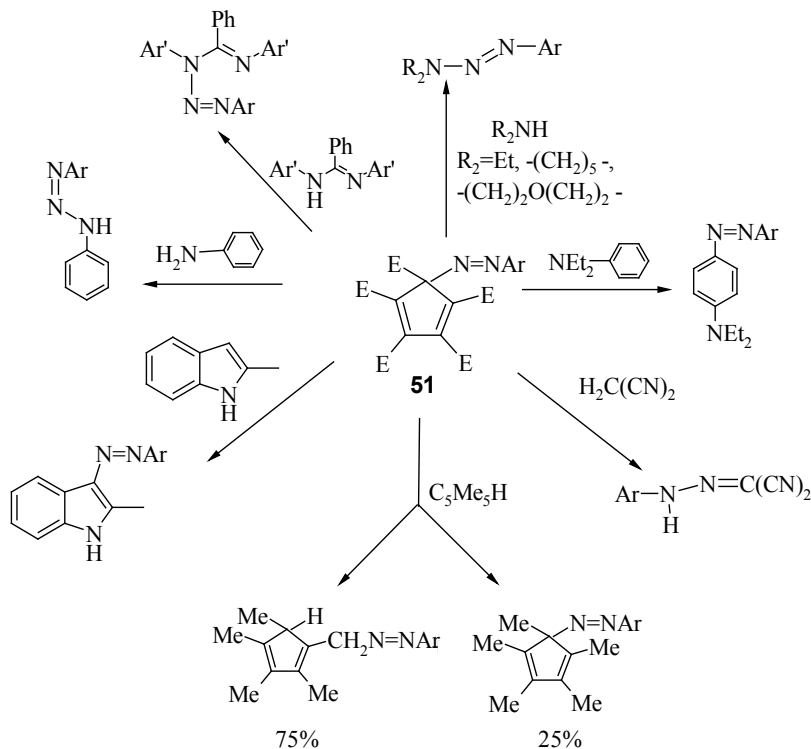
Литература

210. F.-G. Klärner, M. Wette. *Chem. Ber.*, **111**, 282 (1978).
211. I. D. Gridnev, P. R. Schreiner, M. E. Gurskii, Yu. N. Bubnov, A. O. Krasavin, V. I. Mstislavski. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2507 (1998).
212. I. D. Gridnev, P. R. Schreiner, O. L. Tok, Yu. N. Bubnov. *Chemistry. Europ. J.*, **5**, 2828 (1999).

**Х. ФЛУКТУИРУЮЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ
КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ПЕРЕНОСЧИКИ
ГРУПП И ПРЕДШЕСТВЕННИКИ
СТРУКТУРНО ЖЕСТКИХ
ХИРАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ**

Соединения, флуктуирующее поведение которых обусловлено механизмом ионизации-рекомбинации и включает стадию ионной диссоциации, могут служить мягкими реагентами – переносчиками функциональных групп, когда перегруппировка происходит в растворах, содержащих другой субстрат, который обладает достаточно высоким сродством к мигранту и, таким образом, конкурирует с исходным противоионом на стадии рекомбинации. Так, арилазопроизводные 1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиена **51** (разд. VI.3.1.1) служат эффективными переносчиками арилазогрупп, содействуя их перемещению к нуклеофильным углеродным и азотным центрам в различных ацидофобных соединениях [38, 39, 213–216]. Реакции легко происходят при комнатной температуре в бензоле, давая различные арилазосоединения с выходом приблизительно 90 %. Наиболее важные превращения изображены на сх. 11.

Схема 11

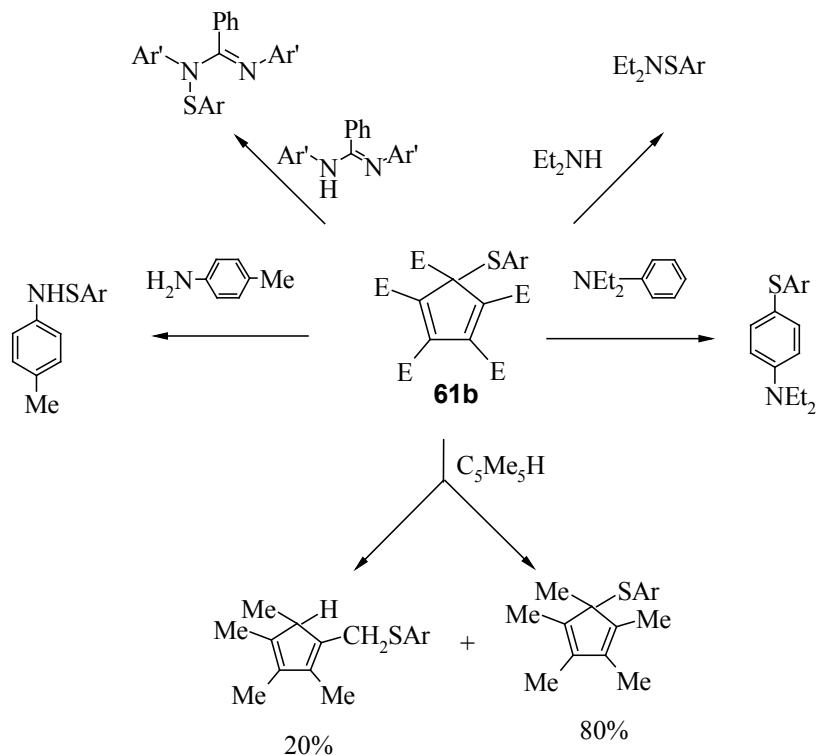


$\text{E} = \text{CO}_2\text{Me}$; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-4, \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2, \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CF}_3-4$;

$\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}, \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$

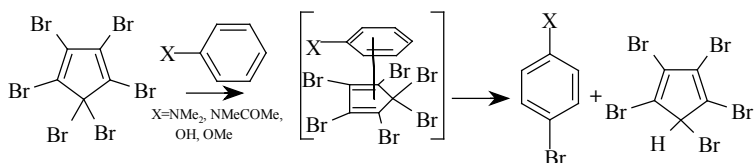
Не только ионизируемые арилазосоединения **51**, но также и 5-арилтио-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиены **61**, обладающие низким энергетическим барьером круговых миграций тиоарильных групп (разд. VI.4.2), ведут себя как эффективные реагенты-переносчики этих групп [217–220]. Сх. 12 иллюстрирует реакции межмолекулярного переноса тиоарильных групп.

Схема 12



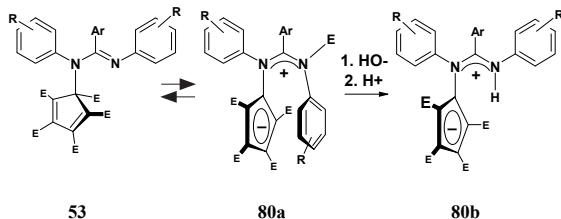
$\text{E} = \text{CO}_2\text{Me}$; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-4$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2$; $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-4$

Потенциально флуктуирующий гексабромциклопентадиен **1** ($\text{R} = \text{M} = \text{Br}$) также способен к межмолекулярному переносу брома к нуклеофильным углеродным центрам [221, 222]. Этот реагент гладко бромует ароматические амины и спирты, фураны, тиофены, а также кетоны, активированные по α -углеродным атомам, причем реакции электрофильного замещения ароматических соединений происходят селективно в p -положение благодаря образованию промежуточных π -комплексов.



Циклопентадиенильный лиганд проявляет свойства хорошей уходящей группы в реакциях обмена флукутирующих P-, Ga-, Si-, Sn- и Ge-центрированных производных пентаметилциклопентадиена с нуклеофилами [223].

Реакции переноса групп, подобные представленным на сх. 11, 12, можно осуществить и внутримолекулярным образом, если ввести в циклопентадиенильное кольцо дополнительный нуклеофильный центр, способный конкурировать с углеродными атомами кольца за связанный с ним подвижный мигрант. При правильном подборе определенных функциональных групп в молекуле флукутирующего соединения возможен рациональный дизайн структур, малодоступных при помощи традиционных синтетических процедур. Такой подход иллюстрируется новой перегруппировкой N-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенил-N,N'-диариламидинов **53**, наблюдаемой при повышенных температурах в растворах [224]. Перегруппировка приводит к ранее неизвестным N-метоксикарбонил-N,N', α -триариламидиний N-циклопентадиенилидам **80a**, которые легко отщепляют N-метоксикарбонильную группу при обработке метанольным раствором NaOH, давая амидиний N-циклопентадиенилиды **80b** при последующей нейтрализации раствора. Цвиттерионная структура илидов была подтверждена данными рентгеноструктурного анализа ряда производных **80** [224–226].



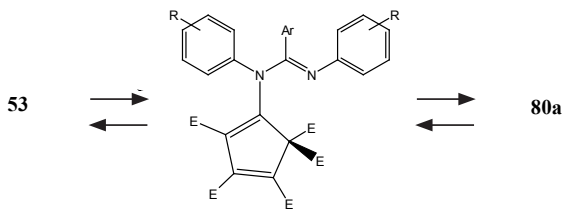
Перегруппировка **53**→**80a** может происходить как прямой 1,4-сдвиг метоксикарбонильной группы или осуществляться как двухстадийный процесс с включением дополнительной стадии 1,2-сдвига к кольцевому углероду **53**→**81** с последующим 1,5-сдвигом этой группы. Возможность последнего механизма следует из данных об относительно невысоких энергетических барьерах 1,2-сдвигов ($E_a \approx 25$ ккал/моль) метоксикарбонильной группы в 5-R-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенах [119, 122]. Однако, на основании квантовохимического моделирования методом MNDO механизмов миграции метоксикарбонильной группы в серии производных амидинилциклопентадиена с включением в рассмотрение метоксикарбонильных и арильных заместителей в циклопентадиеновом и амидиновом фрагментах соответственно получено теоретическое доказательство реализации именно 1,4-сдвига метоксикарбонильной группы [227].

Электронодонорные группы в С-арильном кольце способствуют смещению равновесия **53** ⇌ **80a** в сторону N-илида (табл. 20).

Таблица 20

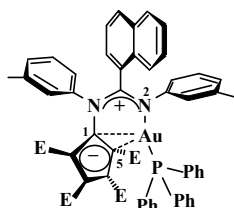
Константы равновесия и скорости перегруппировки **53** ⇌ **80a**
(о-дихлорбензол, 120 °C) [224]

Ar	$K = [80a]/[53]$	$k_{53 \rightarrow 80a} 10^3, \text{ c}^{-1}$	$k_{80a \rightarrow 53} 10^3, \text{ c}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger, \text{ ккал/моль}$ 53 → 80a	$\Delta G^\ddagger, \text{ ккал/моль}$ 80a → 53
C ₆ H ₄ NO ₂ -4	0.25	0.8	3.2	28.8	27.6
C ₆ H ₄ Br-4	0.31	1.0	3.2	28.6	27.6
C ₆ H ₅	0.40	1.2	3.0	28.4	27.7
C ₆ H ₄ Me-4	0.53	1.6	3.0	28.4	27.7
C ₆ H ₄ OMe-4	0.66	2.1	3.2	28.0	27.6



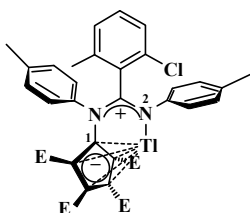
81 E = CO₂ Me

Акопланарные молекулы N-илидов **80b** хиральны, а присутствие в молекулах как амидинового, так и цикlopentadiенового остатков обеспечивает их бифункциональный характер, что определяет потенциал соединений **80b** в качестве хиральных N-функционализированных цикlopentadiенильных лигандов для синтеза металлокомплексов – потенциальных катализаторов асимметричных реакций [228–233]. Подобные комплексы характеризуются бидентантной координацией металлоцентра с цикlopentadiеновым фрагментом и атомом азота в боковой цепи и создают жесткий координированный хиральный центр на атоме металла. Ранее были изучены комплексы этого типа с такими N-центрированными функциональными группами, как аминоэтильная и пиридильная [234–237]. Особый интерес представляют соединения **80b**, содержащие в α -положении амидиновой триады объемную 1-нафтильную группу и сохраняющие стабильную хиральную структуру в кристалле и растворе даже при нагревании до 180 °C (энергетический барьер вращения вокруг $C_\alpha-C_{Ar}$ связи $\Delta G^\ddagger_{180} > 26$ ккал/моль).



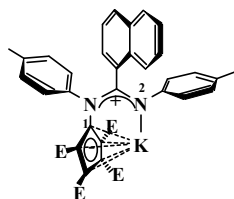
Au-N² 2.091Å
Au-C¹ 2.938Å
Au-C⁵ 3.116Å

80c



Tl-N² 2.83Å
Tl-C¹ 3.18Å
Tl-C² 3.15Å
Tl-C³ 3.10Å
Tl-C⁴ 3.08Å
Tl-C⁵ 3.13Å

80d



K-N² 2.858Å
K-C¹ 3.236Å
K-C² 3.115Å
K-C³ 3.159Å
K-C⁴ 3.264Å
K-C⁵ 3.280Å

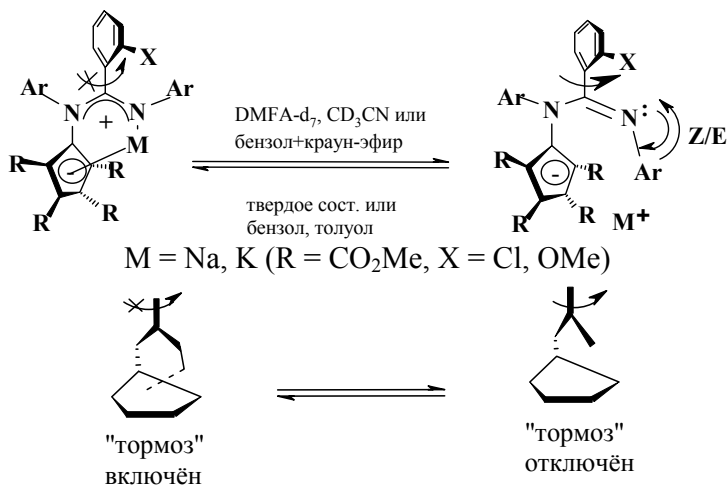
80e

E = CO₂Me

В комплексах золота (I) 1-нафтаминидинийциклопентадиен-N-илидов **80c** жесткость хиральной структуры обеспечивается дополнительной координацией атома золота с π -системой цикlopentadiенового кольца [238]. Подобные таллиевые комплексы сохраняют стабильную хиральную структуру за счет координации атома таллия как с атомом азота

в боковой цепи (N-Tl), так и с π -системой циклопентадиенового кольца (Tl-Cp, η^5 -связывание) [239].

Соли щелочных металлов **80e, f** в полярных растворителях или в неполярных растворителях при добавлении краун-эфира теряют хиральную структуру. Структурная нежесткость этих соединений описывается динамическими процессами низкоэнергетической $E \rightleftharpoons Z$ -изомеризации относительно связи C=N и затрудненного вращения асимметричного C-арильного заместителя вокруг простой C-C связи в анионе лиганда, образующегося при диссоциации комплексов. Такие структуры могут рассматриваться как обратимый молекулярный «тормоз» для создания и остановки движения на микроскопическом уровне. Так, например, в растворах соединений **80e, f** в неполярных растворителях благодаря внутримолекулярной координации металл-лиганд молекулярный «тормоз» включен: $E \rightleftharpoons Z$ изомеризация и свободное вращение C-Ar' заместителя не происходят и сохраняется хиральная структура молекул. Замена растворителя на высокополярный или добавление соответствующего краун-эфира ведет к отключению молекулярного «тормоза», при этом происходят $E \rightleftharpoons Z$ изомеризация и свободное вращение C-Ar' заместителя с потерей хиральности молекулы (сх. 13) [240–244].



Литература

213. О. Е. Компан, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, Л. П. Олехнович, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **21**, 2032 (1985).
214. И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **23**, 2028 (1987).
215. Г. А. Душенко, И. Е. Михайлов, Р. В. Скачков, А. А. Кленкин, Л. Н. Диваева, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **30**, 790 (1994).
216. Г. А. Душенко, Р. В. Скачков, И. Е. Михайлов, Л. Н. Диваева, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **30**, 1076 (1994).
217. И. Е. Михайлов, А. А. Кленкин, Г. А. Душенко, Р. В. Скачков, А. Жунке, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **30**, 1074 (1994).
218. Г. А. Душенко, И. Е. Михайлов, Р. В. Скачков, А. Жунке, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **32**, 1003 (1996).
219. Г. А. Душенко, Р. В. Скачков, И. Е. Михайлов, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **33**, 465. (1997).
220. Г. А. Душенко, И. Е. Михайлов, А. Жунке, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **34**, 1176 (1998).
221. S. Magen, J. Oren, B. Fuchs. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3369 (1984).
222. B. Fuchs, Y. Belsky, E. Tartakovsky, J. Zizushvily. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 778 (1982).
223. P. Jutzi, G. Reumann. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2237 (2000).
224. I. E. Mikhailov, O. E. Kompan, G. A. Dushenko, V. I. Minkin. *Mendeleev Commun.*, 121 (1991).
225. G. A. Dushenko, I. E. Mikhailov, O. E. Kompan, A. Zschunke, G. Reck, B. Schulz, C. Mugge, V. I. Minkin. *Mendeleev Commun.*, 127 (1997).
226. Г. А. Душенко, И. Е. Михайлов, Г. Рек, Б. Шульц, А. Жунке, Н. Н. Харабаев, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **38**, 1024 (2002).
227. Н. Н. Харабаев, Р. Н. Борисенко, Г. А. Душенко, И. Е. Михайлов, В. И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **38**, 210 (2002).
228. A. A. Zeijden. *J. Organomet. Chem.*, **518**, 147 (1996).
229. R. L. Halterman. *Chem. Rev.*, **92**, 965 (1992).
230. J. Okuda, T. Eberle, T. P. Spaniol, V. Piquet-Faure. *J. Organomet. Chem.*, **591**, 127 (1999).
231. C. Müller, D. Lilge, M. O. Kristen, P. Jutzi. *Angew. Chem.*, **112**, 800 (2000).

232. P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H.-G. Stammeler. *Organometallics*, **15**, 4153 (1996).
233. P. Jutzi, C. Müller, B. Neumann, H.-G. Stammeler. *J. Organomet. Chem.*, **625**, 180 (2001).
234. C. Müller, D. Vos, P. Jutzi. *J. Org. Chem.*, **600**, 127 (2000).
235. P. Jutzi, J. Dahlhaus. *Coord. Chem. Rev.*, **137**, 179 (1994).
236. P. Jutzi, U. Siemeling. *J. Organomet. Chem.*, **500**, 175 (1995).
237. P. Jutzi, T. Redeker. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 663 (1998).
238. G. A. Dushenko, I. E. Mikhailov, A. Zschunke, G. Reck, B. Schulz, C. Mügge, V. I. Minkin. *Mendeleev Commun.*, 67 (1999).
239. Г. А. Душенко, И. Е. Михайлов, Г. Рек, Б. Шульц, А. Жунке, В. И. Минкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 85 (2001).
240. И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, В. И. Минкин Молекулярные перегруппировки циклополиенов. Наука, Москва, 2008.
241. В. И. Минкин, И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, А. Жунке. *Усп. хим.*, 72, 978 (2003).
242. И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, В. И. Минкин. *Росс. хим. журн.*, 48, 77 (2004).
243. Г. А. Душенко. Новые флуктуирующие производные 3-, 5-, 7-членных циклополиенов и синтез хиральных металлокомплексов на их основе: дис. ... д-ра хим. наук. Ростов н/Д, 2004.
244. И. Е. Михайлов, Г. А. Душенко, G. Reck, B. Schulz, A. Zschunke, В. И. Минкин. *Доклады АН*, 412, 645 (2007).

Вопросы для самостоятельной работы

1. Какие имеются предпосылки использования флуктуирующих циклопентадиеновых соединений в качестве переносчиков функциональных групп?
2. Какие имеются примеры использования гексабромциклопентадиеном для межмолекулярного переноса брома на нуклеофильные углеродные центры молекул-субстратов?
3. Как происходит селективное бромирование гексабромциклопентадиеном ароматических аминов и спиртов, фуранов, тиофенов а также кетонов, с активированными α -углеродными атомами?
4. В каких условиях осуществляются реакции переноса элемент-центрированных мигрантов флуктуирующих P-, Ga-, Si-, Sn-, Ge-

производных пентаметилциклопентадиена на нуклеофильные центры других молекул?

5. Межмолекулярные переносы арилтиогрупп от 5-арилтио-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенов. Какими преимуществами обладают 5-арилтио-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиены при использовании их в реакции сульфенирования вместо традиционных арилсульфенилхлоридов?

6. Какие известны примеры реакций арилтиоциклопентадиенов с соединениями, имеющими нуклеофильные азотные, а также активированные ароматические и алифатические углеродные центры?

7. Каким строением обладают 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиены в кристаллическом состоянии и в растворах? Чем обусловлено их флукутирующее поведение и использование в качестве переносчиков арилазогрупп?

8. В чем заключаются причины хорошей растворимости арилазоциклопентадиенов в неполярных органических растворителях и их высокой реакционной способности в реакциях азосочетания?

9. Охарактеризуйте реакции 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенов с классическими азосоставляющими (фенолами, ароматическими аминами, СН-кислотами, вторичными аминами и амидами) с образованием продуктов С-азосочетания и триазенов. С каким выходом протекают эти реакции?

10. Каковы условия проведения реакций азосочетания с участием 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенов?

11. Как протекает реакция 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенов с 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиеном?

12. Какие имеются пути использования проводимых в «мягких» условиях реакций азотосочетания с участием 5-арилазо-1,2,3,4,5-пентаметоксикарбонилциклопентадиенов для качественного и количественного определения органических токсикантов?

13. В каких областях могут применяться металлокомплексы на основе флукутирующих циклопентадиенов?

XI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Круговые перегруппировки представляют собой простые и структурно вариабельные модели многих важных химических процессов, связанных с реакциями переноса групп. Поэтому установление их механизмов, движущих сил и факторов, определяющих энергетические барьеры смещений мигрантов в кольцах, способствует лучшему пониманию механизмов и стереоэлектронных требований ряда более сложных реакций. Как следует из результатов обширных исследований, обсужденных в этом обзоре, круговые перегруппировки не ограничиваются смещениями по кольцу мобильных металлоорганических групп, а включают также целый ряд элемент-центрированных мигрантов главных групп. В определенных случаях некоторые из этих мигрантов проявляют высокую миграционную способность, сопоставимую с подвижностью металлоорганических групп.

Электронные требования к реализации низкобарьерных круговых перегруппировок производных трех- и семичленных циклополиенов противоположны указанным выше для циклопентадиенов. Ароматическая стабилизация этих циклополиенильных колец достигается в их катионных формах и увеличивается при замене водородных атомов в кольце электронодонорными группами. Как следствие, механизм ионизации-рекомбинации в круговых перегруппировках осуществляется для тех производных циклопропена и циклогептатриена, которые содержат

электроотрицательные мигранты и электроположительные заместители в кольцах. Напротив, различия в стереоэлектронных требованиях для миграций гетероаллильных групп в различных циклополиенах продиктованы, в основном, стерическими факторами.

Скорости круговых перегруппировок охватывают широкий ряд частот для внутримолекулярных миграций: от 10^6 до 10^{-8} с⁻¹ при комнатной температуре, которые соответствуют энергетическим барьерам в пределах 5–40 ккал/моль. В зависимости от размера кольца, природы мигранта, заместителей в кольце и среды соединения циклополиенового типа **1–5** и их высшие гомологи могут проявлять очень высокую структурную нежесткость или, наоборот, высокую степень жесткости, т. е. быть отнесенными по классификации как к быстрым флуктуирующим, так и медленно перегруппировывающимся соединениям. Особенно интересной особенностью круговых перегруппировок является множественность механизмов, обуславливающих относительно простые внутримолекулярные реакции перемещения мигрирующих групп по периметру циклополиенового кольца. К ним относятся различные сигматропные сдвиги мигрантов, гаптотропные перегруппировки и ионизационные пути реакции. Весьма тонкие структурные вариации могут вызывать переключение между возможными путями, ведущими к топомеризации или изомеризации производных циклополиенов. В этом отношении круговые перегруппировки данных соединений служат хорошим примером ограниченности так называемого принципа «бритвы Оккама», нередко привлекаемого в качестве важного качественного критерия для анализа механизмов реакций. Правила сохранения орбитальной симметрии Вудворда-Хоффмана также не универсальны для прогнозирования механизмов и стереохимии круговых перегруппировок циклополиеновых соединений, хотя эти перегруппировки принадлежат к типичным перициклическим процессам. Достаточно полный учет роли электронных и пространственных факторов требует проведения квантовохимических расчетов критических участков ППЭ на достаточно высоком уровне приближения.

Круговые перегруппировки производных циклопентадиенов изучены к настоящему времени достаточно подробно. В большинстве случаев они происходят как последовательная серия 1,2-сдвигов ([1,5]-сигма-

тропных сдвигов) мигранта по периметру пятичленного кольца. Энергетические барьеры таких смещений мигрантов, принадлежащих одной и той же группе Периодической системы, понижаются с увеличением атомного номера центрального атома, что связано главным образом с постепенным уменьшением энергий связей $\text{Csp}_3\text{--M}$ для элементов нижележащих периодов. Электроноакцепторные заместители в пятичленном кольце увеличивают скорость миграций. В случае, если мигрант способен формировать стабильный катион и пятичленное кольцо содержит электроноакцепторные заместители, которые способствуют делокализации отрицательного заряда в циклопентадиенидном анионе, ионизация связи $\text{Csp}_3\text{--M}$ происходит достаточно легко и перегруппировка реализуется как механизм ионизации-рекомбинации внутри образованной тесной ионной пары. В присутствии нуклеофилов, обладающих более высоким сродством к мигранту, чем исходный циклопентадиеновый остаток, катионный мигрант может смещаться к постороннему нуклеофильному центру. Такие соединения служат эффективными мягкими реагентами – переносчиками функциональных групп.

Перспективы применения флуктуирующих циклополиенов достаточно широки [240]. Производные циклополиенов, в которых осуществляются круговые миграции органических или металлоорганических групп, в настоящее время рассматриваются как перспективные кандидаты на прототипы молекулярных моторов, где тип и скорость круговых перемещений можно регулировать выбором системы или мигранта. Интересен потенциал флуктуирующих циклополиенов в качестве эффективных «мягких» переносчиков функциональных групп. Невырожденные внутримолекулярные перегруппировки циклополиенильных производных с донорными боковыми цепями способны приводить к новым группам лигандов, комплексы на основе которых могут использоваться в качестве катализаторов в энантиоселективном синтезе и как переключатели в молекулярной электронике.

**Учебное пособие подготовлено при финансовой поддержке
Минобрнауки (проекты РНП 2.2.1.1.2348, 2.1.1.2371),
гранта Президента РФ (НШ-3233.2010.3)
и отделения ОХНМ РАН (программа № 1,
проект «Структурно нежесткие циклополиеновые соединения –
перспективные прототипы наномоторов»,
ЮНЦ РАН)**

Учебное издание

**МИНКИН Владимир Исаакович
ДУШЕНКО Галина Анатольевна
МИХАЙЛОВ Игорь Евгеньевич**

**ФЛУКТУИРУЮЩИЕ ЦИКЛОПОЛИЕНОВЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ**

*Учебное пособие
для магистрантов химического факультета*

Редактор	<i>Л. А. Багрянцева</i>
Корректор	<i>И. А. Колесникова</i>
Технический редактор	<i>С. А. Ширинов</i>
Компьютерная верстка	<i>С. А. Ширинов</i>
Дизайн обложки	<i>О. В. Чурбанова</i>

Лицензия ЛР № 65-41 от 01.09.1999.

Подписано в печать 02.12.2008.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 7,44. Уч.-изд. л. 8,0.

Тираж экз. 100

Заказ № 134.

Издательство Южного федерального университета.

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Пушкинская, 160.

Тел.: (863) 264-00-19.

Отпечатано в типографии ЮФУ.

344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1.

Качество печати рисунков соответствует предоставленным авторским оригиналам.